

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-109091

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/00  
G02B 3/00  
G02B 5/20

(21)Application number : 11-282721

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1999

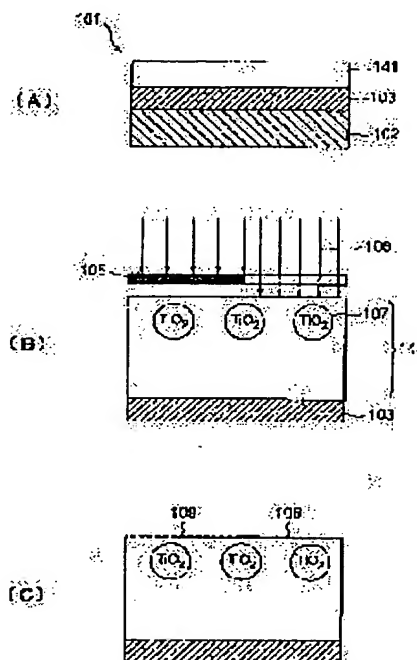
(72)Inventor : KOBAYASHI HIRONORI  
YAMAMOTO MANABU  
OKABE MASAHIITO

(54) PATTERN FORMING BODY, PATTERN FORMING METHOD AND FUNCTIONAL ELEMENT,  
COLOR FILTER AND MICROLENS EACH USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pattern forming body using a photocatalyst and to produce a functional element.

SOLUTION: The pattern forming body has a photocatalyst-containing layer on a substrate and the photocatalyst-containing layer is a layer containing a material whose oil repellency is varied to lipophilic property by the action of the photocatalyst when it is patternwise exposed, or the pattern forming body has a layer containing a material whose oil repellency is varied to lipophilic property by the action of a photocatalyst when it is patternwise exposed on a photocatalyst-containing layer. A functional material, a colorable material and a microlens forming material are each patterned in accordance with a pattern formed by providing lipophilic property by exposure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-109091

(P2001-109091A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 C 1/00	5 3 1	G 0 3 C 1/00	5 3 1 2 H 0 4 8
G 0 2 B 3/00		G 0 2 B 3/00	A 2 H 1 2 3
5/20	1 0 1	5/20	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数49 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平11-282721

(22) 出願日 平成11年10月4日 (1999. 10. 4)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 小林 弘典

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 山本 学

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100091971

弁理士 米澤 明 (外7名)

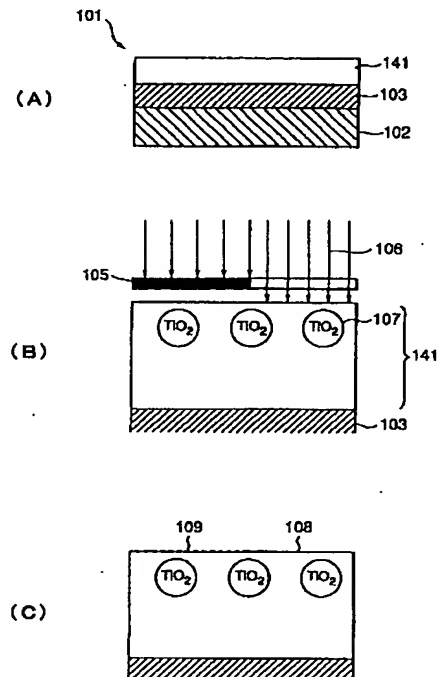
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成体、パターン形成方法およびそれを用いた機能性素子、カラーフィルタ、マイクロレンズ

(57) 【要約】

【課題】 光触媒を使用したパターン形成体、機能性素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基体上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用によって撥油性が親油性に変化する物質を含有する層、もしくは光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用によって撥油性が親油性に変化する物質の含有層を有し、露光によって親油性とさせることによって形成したパターンに基づいて、機能性物質、着色性物質、マイクロレンズ形成用物質をパターン化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用により撥油性から親油性に変化する物質を含有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項 2】 光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有し、その結果撥油性から親油性に変化することを特徴とするパターン形成体。

【請求項 3】 光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって撥油性から親油性に変化する物質の含有層を有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項 4】 光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を有し、光照射により撥油性から親油性に変化することを特徴とするパターン形成体。

【請求項 5】 光触媒含有層がシロキサン結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体。

【請求項 6】 光触媒含有層がシリコンを含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体。

【請求項 7】 シリコンのケイ素原子にフルオロアルキル基が結合していることを特徴とする請求項 6 に記載のパターン形成体。

【請求項 8】 シリコンがオルガノアルコキシシランを含む組成物から得られたものであることを特徴とする請求項 6～7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体。

【請求項 9】 シリコンが反応性シリコン化合物を含む組成物から得られたものであることを特徴とする請求項 6～7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体。

【請求項 10】 パターン形成体が、パターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置された機能性素子、カラーフィルタ、マイクロレンズのいずれかであることを特徴とするパターン形成体。

【請求項 11】 光学的にパターンを形成する方法であって、基材上に光触媒の作用により撥油性から親油性に変化する物質を含有した光触媒含有層を設けたパターン形成体、基材上に形成した光触媒含有層上に光触媒の作用により撥油性から親油性に変化する物質の含有層を形成したパターン形成体、基材上に光触媒含有層を有し光触媒含有層上にパターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有するパターン形成体、もしくは基材上に、光触媒、パターンの露光によって光触媒の

作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を形成したパターン形成体にパターンの露光をし、光触媒の作用によって表面を撥油性から親油性に変化させることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 12】 光触媒含有層に対するパターン露光は、光描画照射により行うことを特徴とする請求項 11 に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】 光触媒含有層に対するパターン露光は、フォトマスクを介した露光によって行うことを特徴とする請求項 11 に記載のパターン形成方法。

【請求項 14】 光触媒含有層に対するパターン露光は、パターン形成体を加熱しながら行うことを特徴とする請求項 11～13 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 15】 基材上に請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体を有し、請求項 11～14 のいずれか 1 項に記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置されたことを特徴とする素子。

【請求項 16】 パターン形成体上に請求項 11～14 のいずれか 1 項に記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に形成された機能性層を、他の基材上に転写することによって形成したものであることを特徴とする素子。

【請求項 17】 基材上に請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のパターン形成体を有し、請求項 11～14 のいずれか 1 項に記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を形成することを特徴とする素子作製方法。

【請求項 18】 パターン形成体上に、請求項 11～14 のいずれか 1 項に記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を他の基材上に転写することによって基材上に機能性層を形成したことを特徴とする素子作製方法。

【請求項 19】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の撥油性から親油性に変化した部位上のみにパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 17 に記載の素子作製方法。

【請求項 20】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 17 に記載の素子作製方法。

【請求項 21】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の撥油性から親油性に変化した部位上のみにパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 18 に記載の素子作製方法。

【請求項 22】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去するこ

とによってパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項 18 に記載の素子作製方法。

【請求項 23】 パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物の塗布またはノズルからの吐出によることを特徴とする請求項 19～22 に記載の素子作製方法。

【請求項 24】 パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物塗布フィルムからの熱または圧力による転写によることを特徴とする請求項 19～22 に記載の素子作製方法。

【請求項 25】 パターン形成体への機能性層の形成が、真空成膜手段または無電解めっきを利用した成膜によることを特徴とする請求項 19～22 に記載の素子作製方法。

【請求項 26】 透明基板と、該透明基板上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層の少なくとも 1 層が、撥油性から親油性に変化する層の特定部位を介して前記透明基板上に形成されたものであることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 27】 透明基板と、該透明基板上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層の境界部には遮光層とを有し、前記着色層と前記遮光層の少なくとも 1 層が、撥油性から親油性に変化する層の特定部位を介して前記透明基板上に形成されたものであることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 28】 所定のパターンで遮光層を備えた透明基板と、該遮光層を覆うように前記透明基板上に、撥油性から親油性に変化する層を備え、該撥油性から親油性に変化する層の特定部位上に所定のパターンで形成された着色層との積層体を所望の色の数を積層して備えるか、あるいは所定のパターンで形成された遮光層を備えるとともに、撥油性から親油性に変化する層は、光触媒とバインダーとからなる光触媒含有層であることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 29】 前記バインダーは、クロロシランまたはアルコキシシランを含む組成物、または反応性シリコンを含む組成物から得られるオルガノポリシロキサンを含有することを特徴とする請求項 26 ないし 28 に記載のカラーフィルタ。

【請求項 30】 透明基板上にバインダーと光触媒物質からなる光触媒層を形成し、光触媒層に所定のパターンで露光し、撥油性から親油性に変化する部位を形成し、該部位上に、遮光性材料もしくは着色層用塗料のいずれかを付着させることによって着色層を形成することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項 31】 透明基板上に少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により撥油性から親油性に変化する部位を形成することを特徴とする請求項 30 に記載のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 32】 透明基板上に形成した、バインダーと光触媒からなる光触媒含有層に、所定のパターンで、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により撥油性から親油性に変化させた部位を形成し、該部位上に遮光層用塗料を付着させて遮光層を形成するか、着色層用塗料を付着させる操作を少なくとも 1 回以上行って遮光層、あるいは着色層を形成することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項 33】 前記光触媒含有層に対する光照射は、マスクを介したパターン露光、および、光描画照射のいずれかによることを特徴とする請求項 30 ないし 32 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 34】 遮光層用塗料または着色層用塗料の少なくともいずれかの付着は、塗布方法、ノズル吐出方法および真空薄膜形成方法のいずれかで行うことを特徴とする請求項 30～32 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 35】 真空薄膜形成方法において、薄膜形成後に、撥油性から親油性に変化した部位以外の部位に付着した遮光層用塗料または着色層用塗料からなる薄膜を除去する工程を有することを特徴とする請求項 34 に記載のカラーフィルタの製造方法。

【請求項 36】 レンズの製造方法において、基材の表面に形成された光触媒とバインダーを含有する光触媒含有層に光を照射することによって、光触媒作用により前記基材の表面に撥油性から親油性に変化する部位を形成することによって濡れ性の違いによってパターンを形成した後に、レンズを形成するための材料を含む液体を付着させた後に、パターンに応じて該液体を硬化させてレンズを形成することを特徴とするレンズの製造方法。

【請求項 37】 光触媒含有層が、少なくとも光触媒としての光半導体物質と、バインダー成分とを含むものであることを特徴とする請求項 36 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 38】 前記基材の光照射により撥油性から親油性に変化した部位上に、前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させることを特徴とする請求項 36 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 39】 前記基材に前記レンズを形成するための材料を含む液体を塗布、またはノズル吐出によって付着させることを特徴とする請求項 36 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 40】 前記基材に前記着色されたレンズを形成するための材料を含む液体を必要色数分だけ各色それぞれのノズルからの吐出によって付着させることにより有色マイクロレンズアレイを得ることを特徴とする請求項 36 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 41】 1 つの基材に対して、レンズの色毎に繰り返すことにより複数色の有色マイクロレンズアレイを得ることを特徴とする請求項 36 に記載のレンズの製造方法。

造方法。

【請求項 4 2】 前記基材に前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させる量を変化させることによって、レンズの焦点距離を調節することを特徴とする請求項 3 6 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 4 3】 前記透明基材のレンズを形成しない側である裏面に、レンズパターンに対応した遮光層パターンを形成するために光照射により撥油性から親油性に変化してパターンを形成する工程と、前記基材の前記遮光層パターンの親油性部位に遮光層を形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、前記遮光層を形成するための材料を含む液体を硬化させて遮光層を形成する工程とからなる遮光層を形成することを特徴とする請求項 3 6 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 4 4】 遮光層を形成するための材料を含む液体を塗布またはノズルからの吐出によって付着させることを特徴とする遮光層を有することを特徴とする請求項 3 6 に記載のレンズの製造方法。

【請求項 4 5】 透明基材上に形成したレンズにおいて、透明基材のレンズが形成されていない面に、光触媒への光照射によって光触媒の作用により、撥油性から親油性に変化した部位上にレンズパターンに対応した遮光層パターンが形成されていることを特徴とするレンズ。

【請求項 4 6】 レンズがマイクロレンズもしくは、アレイ状に配置されてなるマイクロレンズアレイであることを特徴とする請求項 4 5 に記載のレンズ。

【請求項 4 7】 レンズが少なくとも 1 色以上の有色レンズからなることを特徴とする請求項 4 5 または 4 6 に記載のレンズ。

【請求項 4 8】 請求項 4 6 または請求項 4 7 に記載のマイクロレンズもしくはマイクロレンズアレイを用いたことを特徴とする撮像装置。

【請求項 4 9】 請求項 4 6 または請求項 4 7 に記載のマイクロレンズもしくはマイクロレンズアレイを用いたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の用途に使用可能な新規なパターン形成体、好適には濡れ性の変化によるパターン形成体およびパターン形成方法ならびにその印刷、カラーフィルタ、レンズ等への応用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】基材の表面に、周囲とは例えば液体に対する濡れ性が異なる領域を形成したパターン形成体は、多くの技術分野で用いられている。例えば図案、画像、文字等の印刷に利用するパターン形成体には、印刷インクを転写する際にインクを受容もしくは反発するパターンが形成されている。また、このようなパターンには、濡れ性の変化に応じてパターン形成体上に形成されたパ

ターン状の層および転写された層であるものもある。

【0003】高精細なパターンを形成する方法として、基材上に塗布したフォトリソグレイス層にパターンの露光を行い、露光後のフォトリソグレイスの現像後、さらにエッチングを行ったり、フォトリソグレイスに機能性を有する物質を用いて、フォトリソグレイスの露光によって目的とするパターンを直接形成する等のフォトリソグラフィによる方法が知られている。

【0004】フォトリソグラフィによる高精細パターンの形成は、一液晶表示装置等に用いられるカラーフィルタの着色パターンの形成、マイクロレンズの形成、精細な電気回路基板の製造、パターンの露光に使用するクロムマスクの製造等に用いられているが、これらの方法によっては、フォトリソグレイスを用いると共に、露光後に液体現像液によって現像を行ったり、エッチングを行う必要があるため、廃液を処理する必要が生じる等の問題点があり、またフォトリソグレイスとして機能性の物質を用いた場合には、現像の際に使用されるアルカリ液等によって劣化する等の問題点もあった。カラーフィルタ等の高精細なパターンを印刷等によって形成することも行われているが、印刷で形成されるパターンには、位置精度等の問題があり、高精細なパターンの形成は困難であった。

【0005】また、本発明者等は、このような問題点を解決するために、光触媒の作用によって濡れ性が変化する物質を用いてパターンを形成するパターン形成体およびパターン形成方法を既に、特願平 9-214845 号として提案しているが、本発明は、このような光触媒を用いたパターン形成体および形成方法において、特性のより優れたパターン形成体およびパターン形成方法を提供するものである。

【0006】また、液晶表示装置 (LCD) においては、カラー表示を行うために、アクティブマトリックス方式および単純マトリックス方式のいずれの方式においてもカラーフィルタが用いられている。例えば、薄膜トランジスタ (TFT) を用いたアクティブマトリックス方式の液晶ディスプレイでは、カラーフィルタは赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の 3 原色の着色パターンを備え、R、G、B のそれぞれの画素に対応する電極を ON、OFF させることで液晶がシャッターとして作動し、R・G・B のそれぞれの画素を光が透過してカラー表示が行われる。そして、色混合は 2 色以上の画素に対応する液晶シャッターを開いて加色混合の原理により行われる。

【0007】従来のカラーフィルタは、染色基材を透明基板上に塗布し、フォトマスクを介して露光・現像し形成したパターンを染色して着色層とする染色法、透明基板上に形成した感光性レジスト層内に予め着色顔料を分散させておき、フォトマスクを介して露光・現像して着色層とする顔料分散法、透明基板上に印刷インキで各色の

着色層を印刷する印刷法、透明基板上に透明電極パターンを形成し、所定色の電極液中で透明電極パターンに通電して電着する操作をR、G、Bの3回行って各色の着色パターンを形成する電着法等により製造されている。

【0008】しかしながら、従来の染色法、顔料分散法では、スピンコート等による透明基板への塗布工程における材料損失が避けられず、また、各色の着色パターン形成ごとに現像工程と洗浄工程が必要であり、材料使用効率の向上や工程の簡略化が困難で製造コスト低減に支障をきたしていた。また、印刷法では、高精細なパターン形成が困難であり、電着法では形成可能なパターン形状が限定されるという問題があった。

【0009】また、従来から用いられているレンズのうち、特にマイクロレンズあるいはマイクロレンズを規則的に配置して構成したマイクロレンズアレイは、ファインオプティクス、その他の分野において利用されており、例えば液晶ディスプレイを構成する部品として、またビデオカメラなどに用いられる電荷結合型固体撮像素子(CCD)用のレンズ部品としての需要が高まっている。

【0010】このようなマイクロレンズの製造方法としては、例えば特開平3-21901号公報および特開平5-164904号公報に記載のように、マスクを介したエッチングによって透明な熱変形樹脂パターンを得た後に、熱変形樹脂パターンを加熱により変形させてマイクロレンズを形成する方法が知られている。しかしながらこの方法は、エッチングの進行が等方性である等の理由のため、微細レンズの形成が困難であり、レンズの焦点距離の調整に制約があるうえ、工程が複雑であった。また、マイクロレンズの別の製造方法として、例えば特開平2-165932号公報に記載のように、透明基板上にレンズ用組成物を小滴として吐出した後に硬化させることによってマイクロレンズアレイを形成する方法が知られている。

【0011】しかしながら、この方法は透明基板とレンズ用組成物との接触角によってレンズ形状が制約されるため、焦点距離を調節することが難しかった。また特定の接触角を得るためには特定の表面張力をもつレンズ用組成物を選択しなければならず、材料選択の幅が狭かった。また接触面の形状は円形に限られ、多角形パターンの接触面を持つことはできなかった。また従来はレンズの曲率を高めようとするとレンズ用組成物と基材とを反発させなくてはならないので、接着力が悪化する問題点もあった。

【0012】また、特開平5-206429号公報記載のように、マイクロレンズアレイと、複数の色フィルタを積層して構成した有色フィルタアレイとが担った機能を、単一の有色マイクロレンズアレイ層で実現する方法が提案されている。このような有色マイクロレンズアレイの製造方法としては、例えば特開平5-620642

9号公報に記載のように、有色フィルタアレイをフォトリソグラフィ法で形成し、それぞれの有色フィルタ上にマイクロレンズの型を形成し、等方性エッチングによってこの型を有色フィルタアレイに移して、有色フィルタアレイをマイクロレンズ化するという方法がある。また、特願平8-201793号公報記載のように、フォトレジストとガラスエッチングにより、レンズ形状の凹部をガラス基板に形成し、各色に対応した部分に、着色したレンズ形成材料を充填するといった方法がある。しかし、前者の例においては工程が非常に複雑であり、また、後者の例においてはガラス基板の凹部にレンズを形成することとなり、エッチング工程の制御が非常に難しい、レンズ形成材料の屈折率を大きくしなければレンズ効果が得られないといった問題があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規なパターン形成体およびパターン形成方法を提供することを課題とするものであり、印刷版原版に使用すれば、従来の印刷版原版の有する問題点を解決することが可能な、新規な印刷版原版を提供することができるパターン形成体を提供することを課題とするものであり、各種の機能性素子の形成に用いれば、特性の優れた機能性素子を提供することができるパターン形成体およびパターン形成方法を提供することを課題とするものである。

【0014】また、液晶表示装置等に使われるカラーフィルタを、従来の染色法、顔料分散法等にみられるような、各色の着色パターン形成ごとに現像工程と洗浄工程が必要であるという問題点を解決するものであり、高精細で白抜け等の欠陥のないカラーフィルタと、材料の使用効率に優れ、現像工程および洗浄工程を含まず工程が簡便なカラーフィルタの製造方法を提供することを課題とするものである。

【0015】また、簡単な工程で、レンズを製造する方法であって、特に位置精度よく微細なマイクロレンズおよびマイクロレンズアレイを製造でき、マイクロレンズの焦点距離の変更も容易である製造方法並びにその方法によって製造したレンズ、マイクロレンズおよびマイクロレンズアレイを提供することを課題とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用により撥油性から親油性に変化する物質を含有するパターン形成体を提供することによって上記の課題を解決したものである。また、光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有し、その結果撥油性から親油性に変化するパターン形成体であ

る。光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって撥油性から親油性に変化する物質の含有層を有するパターン形成体である。光学的にパターンを形成するパターン形成体であって、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を有し、光照射により撥油性から親油性に変化するパターン形成体である。

【0017】光触媒含有層がシロキサン結合を有する化合物を含有する前記のパターン形成体である。光触媒含有層がシリコンを含有する前記のパターン形成体である。シリコンのケイ素原子にフルオロアルキル基が結合している前記のパターン形成体である。シリコンがオルガノアルコキシランを含む組成物から得られたものである前記のパターン形成体である。シリコンが反応性シリコン化合物を含む組成物から得られたものである前記のパターン形成体である。また、パターン形成体が、パターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置された機能性素子、カラーフィルタ、マイクロレンズのいずれかであるパターン形成体である。

【0018】また、光学的にパターンを形成する方法であって、基材上に光触媒の作用により撥油性から親油性に変化する物質を含有した光触媒含有層を設けたパターン形成体、基材上に形成した光触媒含有層上に光触媒の作用により撥油性から親油性に変化する物質の含有層を形成したパターン形成体、基材上に光触媒含有層を有し光触媒含有層上にパターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有するパターン形成体、もしくは基材上に、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を形成したパターン形成体にパターンの露光をし、光触媒の作用によって表面を撥油性から親油性に変化させるパターン形成方法である。光触媒含有層に対するパターン露光は、光描画照射により行う前記のパターン形成方法である。光触媒含有層に対するパターン露光は、フォトマスクを介した露光によって行う前記のパターン形成方法である。光触媒含有層に対するパターン露光は、パターン形成体を加熱しながら行う前記のパターン形成方法である。

【0019】また、基材上に前記のいずれかのパターン形成体を有し、前記のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置された素子である。パターン形成体上に前記のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に形成された機能性層を、他の基材上に転写することによって形成したものである前記の素子である。

【0020】基材上に前記のいずれかのパターン形成体を有し、前記のいずれかパターン露光方法によって得ら

れた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を形成する素子作製方法である。パターン形成体上に、前記のいずれかに記載のパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を他の基材上に転写することによって基材上に機能性層を形成した前記の素子作製方法である。パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の撥油性から親油性に変化した層の特定部位上のみにパターン状に機能性層を形成する工程を有する前記の素子作製方法である。パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有する前記の素子作製方法である。パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の撥油性から親油性に変化した層の特定部位上のみにパターン状に機能性層を形成する工程を有する前記の素子作製方法である。パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有する前記の素子作製方法である。

【0021】パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物の塗布またはノズルからの吐出による前記の素子作製方法である。パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物塗布フィルムからの熱または圧力による転写による前記の素子作製方法である。パターン形成体への機能性層の形成が、真空成膜手段または無電解めっきを利用した成膜による前記の素子作製方法である。

【0022】また、透明基板と、該透明基板上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層の少なくとも1層が、撥油性から親油性に変化する層の特定部位を介して前記透明基板上に形成されたものであるカラーフィルタである。透明基板と、該透明基板上に所定のパターンで形成された複数色からなる着色層の境界部には遮光層とを有し、前記着色層と前記遮光層の少なくとも1層が、撥油性から親油性に変化する層の特定部位を介して前記透明基板上に形成されたものであるカラーフィルタである。所定のパターンで遮光層を備えた透明基板と、該遮光層を覆うように前記透明基板上に、撥油性から親油性に変化する層を備え、該撥油性から親油性に変化する層の特定部位上に所定のパターンで形成された着色層との積層体を所望の色の数を積層して備えるか、あるいは所定のパターンで形成された遮光層を備えるとともに、撥油性から親油性に変化する層は、光触媒とバインダーとからなる光触媒含有層であるカラーフィルタである。前記バインダーは、クロシランまたはアルコキシランを含む組成物、または反応性シリコンを含む組成物から得られるオルガノポリシロキサンを含有するカラーフィルタである。

10

20

30

40

50



【0023】透明基板上にバインダーと光触媒物質からなる光触媒層を形成し、光触媒層に所定のパターンで露光し、撥油性から親油性に変化する部位を形成し、該部位上に、遮光性材料もしくは着色層用塗料のいずれかを付着させることによって着色層を形成するカラーフィルタの製造方法である。透明基板上に少なくともバインダーと光触媒からなる光触媒含有層を形成し、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により撥油性から親油性に変化する部位を形成する前記のカラーフィルタの製造方法である。透明基板上に形成した、  
10 バインダーと光触媒からなる光触媒含有層に、所定のパターンで、該光触媒含有層に光照射を行い、光照射部位を光触媒の作用により撥油性から親油性に変化させた部位を形成し、該部位上に遮光層用塗料を付着させて遮光層を形成するか、着色層用塗料を付着させる操作を少なくとも1回以上行って遮光層、あるいは着色層を形成するカラーフィルタの製造方法である。前記光触媒含有層に対する光照射は、マスクを介したパターン露光、および、光描画照射のいずれかによる前記のカラーフィルタの製造方法である。遮光層用塗料または着色層用塗料の  
20 少なくともいずれかの付着は、塗布方法、ノズル吐出方法および真空薄膜形成方法のいずれかで行う前記のカラーフィルタの製造方法である。真空薄膜形成方法において、薄膜形成後に、撥油性から親油性に変化した部位以外の部位に付着した遮光層用塗料または着色層用塗料からなる薄膜を除去する工程を有する前記のカラーフィルタの製造方法である。

【0024】レンズの製造方法において、基材の表面に形成された光触媒とバインダーを含有する光触媒含有層に光を照射することによって、光触媒作用により前記基  
30 材の表面に撥油性から親油性に変化する部位を形成することによって濡れ性の違いによってパターンを形成した後、レンズを形成するための材料を含む液体を付着させた後に、パターンに応じて該液体を硬化させてレンズを形成するレンズの製造方法である。また、光触媒含有層が、少なくとも光触媒としての光半導体物質と、バインダー成分とを含むものである前記のレンズの製造方法である。前記基材の光照射により撥油性から親油性に変化した部位上に、前記レンズを形成するための材料を含む液体を付着させる前記のレンズの製造方法である。  
40

【0025】前記基材に前記レンズを形成するための材料を含む液体を塗布、またはノズル吐出によって付着させる前記のレンズの製造方法である。前記基材に前記着色されたレンズを形成するための材料を含む液体を必要色数分だけ各色それぞれのノズルからの吐出によって付着させることにより有色マイクロレンズアレイを得る前記のレンズの製造方法である。1つの基材に対して、レンズの色毎に繰り返すことにより複色色の有色マイクロレンズアレイを得る前記のレンズの製造方法である。前記基材に前記レンズを形成するための材料を含む液体を  
50

付着させる量を変化させることによって、レンズの焦点距離を調節する前記のレンズの製造方法である。

【0026】前記透明基材のレンズを形成しない側である裏面に、レンズパターンに対応した遮光層パターンを形成するために光照射により撥油性から親油性に変化してパターンを形成する工程と、前記基材の前記遮光層パターンの親油性部位に遮光層を形成するための材料を含む液体を付着させる工程と、前記遮光層を形成するための材料を含む液体を硬化させて遮光層を形成する工程とからなる遮光層を形成する前記のレンズの製造方法である。遮光層を形成するための材料を含む液体を塗布またはノズルからの吐出によって付着させた遮光層を有する前記のレンズの製造方法である。

【0027】透明基材上に形成したレンズにおいて、透明基材のレンズが形成されていない面に、光触媒への光照射によって光触媒の作用により、撥油性から親油性に変化した部位上にレンズパターンに対応した遮光層パターンが形成されている前記のレンズである。レンズがマイクロレンズもしくは、アレイ状に配置されてなるマイクロレンズアレイである前記のレンズである。レンズが少なくとも1色以上の有色レンズからなること前記のレンズである。

【0028】前記のマイクロレンズもしくはマイクロレンズアレイを用いた撮像装置である。前記のマイクロレンズもしくはマイクロレンズアレイを用いた表示装置である。

#### 【0029】

【発明の実施の形態】本発明は、光の照射によって近傍の物質に化学変化を起こすことが可能な光触媒の作用を用いて、パターンを形成するパターン形成体およびパターン形成方法である。また、本発明のパターンは、撥油性から親油性への変化に応じてパターン形成体上に形成された周囲とは特性が異なる領域、およびそれらが他の基材上に転写された転写物である場合も意味する。

【0030】本発明の酸化チタンに代表される光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。このような光触媒の作用を用いて、油性汚れを光照射によって分解し、油性汚れを親水化して水によって洗浄可能なものとしたり、ガラス等の表面に親水性膜を形成して防曇性を付与したり、あるいはタイル等の表面に光触媒の含有層を形成して、空気中の浮遊菌の数を減少させるいわゆる抗菌タイル等が提案されている。

【0031】本発明では、光触媒の作用により撥油性から親油性へ濡れ性が変化する物質、光触媒の作用により分解除去される層、光触媒の作用により撥油性から親油性へ濡れ性が変化する物質の含有層、あるいは光触媒の作用により分解される物質とバインダーからなる組成物

を有する層等を用いて露光部を親油性とすることによってパターン形成体を得たものである。

【0032】また、本発明において、撥油性および親油性は、 $10 \sim 50 \text{ dyne/cm}$ 、好ましくは $20 \sim 40 \text{ dyne/cm}$ の機能性層組成物において撥油性とは $10^\circ$ 以上の接触角を示すものを意味し、親油性とは $10^\circ$ 未満の接触角を示すものを意味する。

【0033】本発明のパターン形成体およびパターン形成方法に使用することができる光触媒としては、光半導体として知られている酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化スズ( $\text{SnO}$ )、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい、酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である。酸化チタンとしては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。

【0034】アナターゼ型チタンとしては、粒径が小さいものの方が光触媒反応が効率的に起こるので好ましい。平均粒径が $50 \text{ nm}$ 以下のものが好ましく、より好ましくは $20 \text{ nm}$ 以下のものが好ましい。例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(石原産業製STS-02、平均結晶子径 $7 \text{ nm}$ )、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(日産化学、TA-15、平均結晶子径 $12 \text{ nm}$ )を挙げることができる。

【0035】本発明の光触媒を含有する層は、光触媒をバインダー中に分散させて形成することができる。光触媒は、バインダーをも光励起により分解するおそれがあるため、バインダーは光触媒の光酸化作用に対する十分な抵抗性も有する必要がある。また、パターン形成体を印刷版として利用することを考慮すると耐刷性、耐摩耗性も要求される。したがって、バインダーとしては、主骨格がシリコン結合( $-\text{Si}-\text{O}-$ )を有するシリコーン樹脂を使用することができる。

【0036】また、シリコーン樹脂は、ケイ素原子に有機基が結合しており、実施例中において詳述するように、光触媒を光励起すれば、シリコーン分子のケイ素原子に結合した有機基は光触媒作用により分解されるので、撥油性から親油性に変化する物質としての機能も示す。シリコーン樹脂としては、一般式 $\text{Y}_n\text{SiX}_{4-n}$  ( $n=1 \sim 3$ )で表されるケイ素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物を使用することができる。Yは、アルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、あるいはエポキシ基を挙げることができる、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基を挙げることができる、具体的には、メチルトリクロロシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メ

チルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン；エチルトリクロロシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン；n-プロピルトリクロロシラン、n-プロピルトリブROMシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン；n-ヘキシルトリクロロシラン、n-ヘキシルトリブROMシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン；n-デシルトリクロロシラン、n-デシルトリブROMシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン；n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルトリブROMシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン；フェニルトリクロロシラン、フェニルトリブROMシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリt-ブトキシシラン；ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブROMシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジブROMシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジブROMシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロロヒドロシラン、トリブROMヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリt-ブトキシヒドロシラン；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリブROMシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリt-ブトキシシラン； $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリt-ブトキシシラン； $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリt-ブトキシシラン； $\gamma$ -アミノプロピルメチル

ジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリ $t$ -ブトキシシラン； $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリ $t$ -ブトキシシラン； $\beta$ -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン；及び、それらの部分加水分解物；及びそれらの混合物を使用することができる。

【0037】バインダー層としてオルガノアルコキシシランからなるものを用いる場合には、その少なくとも10～30重量%が2官能性シリコーン前駆体の例えばジアルコキシジメチルシランから構成されるものを用いることがより好ましい。

【0038】また、シリコーン分子は、ケイ素原子に結合したオルガノ基としてフルオロアルキル基を含有しても良い。この場合には、未露光部の撥油性が更に向上する。したがって、インキおよび機能性層用組成物と未露光部との反撥性が向上し、着色層形成用組成物または機能性層用組成物の付着を妨げる機能が増すとともに、着色層、あるいは機能性層用組成物として使用可能な物質の選択肢が増加することとなる。

【0039】具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物から形成される。またフルオロアルキル基を含有する化合物としては、下記の化合物を挙げることができ、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られているものを使用しても良い。

【0040】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

10

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

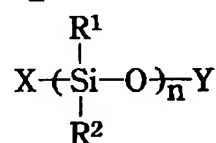
20

更に良好な着色層形成用組成物および機能性層組成物との反撥性を向上するためには、反応性の線状シリコーン、好ましくはジメチルポリシロキサンを低架橋密度で架橋することにより得られるシリコーンが好ましい。代表的には、下記の式A-1で示す繰り返し単位を有するものを用いて、架橋反応させたものが好ましい。

【0041】

【化1】

式A-1

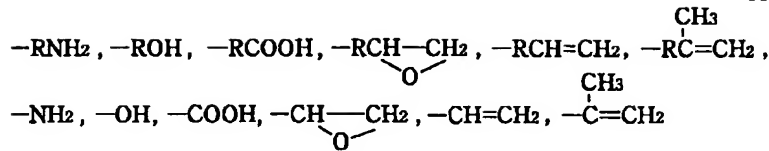


30

【0042】ただし、 $n$ は2以上の整数である。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル、フルオロアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基である。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ が、メチル基のものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、モル比でメチル基が60%以上であることが好ましい。また、分子量は、500～1000000のものが好ましく、分子量が小さいと、相対的に $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ の量が少ないので、撥油性等が発揮されにくい。また、分子量が大きすぎると、相対的に、末端のX、Yの割合が少なくなるので、架橋密度が小さくなってしまうという問題点がある。また、X、Yは、以下の基から選ばれ、XとYは同じでも異なっても良く、Rは、炭素数が10以下の炭化水素鎖である。

【0043】

【化2】

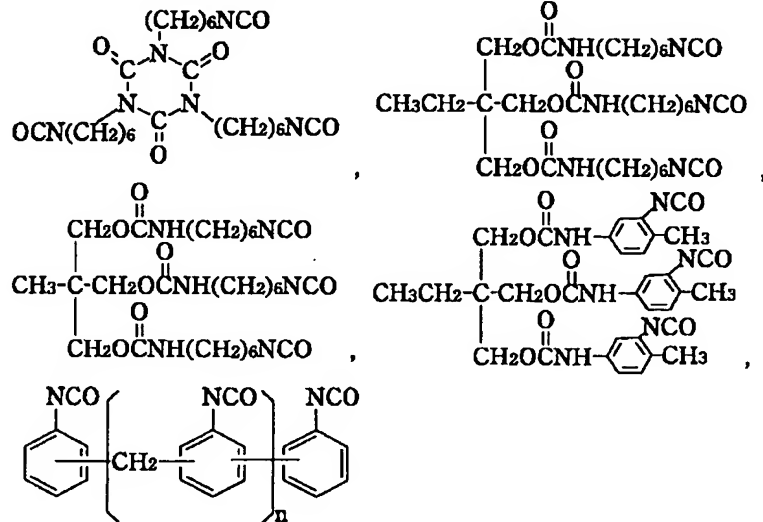


【0044】本発明に用いる反応性変性シリコーンは、縮合して架橋を行うもの、架橋剤を用いて架橋を行うもののいずれも用いることができる。架橋反応を縮合によって行う場合には、カルボン酸のすず、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガン塩、好ましくはラウリル酸塩や、塩化白金酸を触媒として添加しても良い。架橋剤を用いて架\*

\* 橋反応をする場合には、架橋剤として一般的に用いられているイソシアネートを挙げることができ、好ましくは以下の化合物を挙げることができる。

【0045】

【化3】



【0046】また、反応性シリコーン化合物として、水性エマルジョン型のものを用いても良い。水性エマルジョン型の化合物は、水性溶媒を用いるので、取り扱いが容易である。また、本発明のバインダーとして使用する反応性シリコーン化合物とともに、ジメチルポリシロキサンのような架橋反応をしない安定なオルガノシロキサン化合物を混合することによって撥油性を高めても良い。この場合には、反応性シリコーン化合物を含む組成物から得られた層に含まれるシロキサンの60重量%以上が、反応性シリコーン化合物から得られたものであることが好ましく、60重量%より少ないとジメチルシロキサンが少なくなり撥油性が劣るので好ましくない。

【0047】また、バインダーとしては、無定形シリカ前駆体を用いることができ、一般式SiX<sub>4</sub>で表され、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基またはアセチル基等であるケイ素化合物、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量3000以下のポリシロキサンが好ましい。具体的には、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。また、この場合には、無定形シリカの前駆体と光触媒の粒子とを非水性溶媒中に均一に分散さ

せ、基材上に空気中の水分により加水分解させてシラノールを形成させた後、常温で脱水縮重合することにより光触媒含有層を形成できる。シラノールの脱水縮重合を100℃以上で行えば、シラノールの重合度が増し、膜表面の強度を向上できる。また、これらのバインダーは、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0048】また、バインダーを使用せず、酸化チタン単体での成膜も可能である。この場合には、基材上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化する。無定形チタニアは、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩の加水分解、脱水縮合、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解、脱水縮合によって得ることができる。

【0049】次いで、400℃～500℃における焼成によってアナターゼ型チタニアに変成し、600℃～700℃の焼成によってルチル型チタニアに変成することがする。また、オルガノシロキサン、無定形シリカの少なくともいずれかと光触媒とを含む層において、光触媒

の量は、5重量%～60重量%であることが好ましく、20重量%～40重量%であることがより好ましい。

【0050】光触媒、バインダーは、溶剤中に分散して塗布液を調製して塗布することができる。使用することができる溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。また、チタン系、アルミニウム系、ジルコニウム系、クロム系のカップリング剤も使用することができる。

【0051】光触媒を含んだ塗布液は、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基材に塗布することができる。またバインダーとして紫外線硬化型の成分を含有している場合には、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより、基材上に光触媒を含有した組成物の層を形成することができる。

【0052】アナターゼ型チタニアは励起波長が380nm以下にあり、このような光触媒の場合には光触媒の励起は紫外線により行うことが必要である。紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザー、YAGレーザー、その他の紫外線光源を使用することができ、照度、照射量等を変えることにより、膜表面の濡れ性を変化させることができる。

【0053】また、露光をレーザー等の微細なビームで行う場合には、マスクを使用することなく直接に所望のパターンを描画することができるが、その他の光源の場合には、所望のパターンを形成したマスクを使用して光照射してパターンを形成する。パターン形成用のマスクは、蒸着用マスクのように金属板に形成されたもの、ガラス板に金属クロムで形成されたフォトマスク等を使用することができる。本発明のパターン形成体は、クロム、白金、パラジウム等の金属イオンのドーピング、蛍光物質の添加、感光性色素の添加によって、可視およびその他の波長に感受性を有するようにすることができる。例えば、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素等のシアニン色素を挙げることができ、他の有用な色素としては、クリスタルバイオレット、塩基性フクシンなどのトリフェニルメタン色素等のジフェニルメタン色素、ローダミンBの様なキサンテン色素、ビクトリアブルー、ブリリアントグリーン、マラカイトグリーン、メチレンブルー、ピリリウム塩、ベンゾピリリウム塩、トリメチンベンゾピリリウム塩、トリアリルカルボニウム塩等が挙げられる。

【0054】本発明のパターン形成体の露光の際にマスクを使用する場合には、マスクを光触媒含有層と密着露光することにより解像度は高くなるが、感度が著しく低下するために、100 $\mu$ m前後の間隔を設けて露光することが好ましい。また、マスクとパターン形成体との間隙へ空気を吹き付けながら露光することにより、反応が促進されて感度も向上し、更に中心部と周辺部の位置の

違いによる不均一を防止することができる。また、パターン形成体を加熱しながら露光することによって感度を上昇することができる。縮小光学系を用いてマスクパターンの画像を縮小する縮小投影露光方法を用いることによって、微細なパターンを形成することもできる。

【0055】本発明のパターン形成体を使用することができる基材としては、パターン形成体あるいはパターンが形成された素子の用途に応じて、ガラス、アルミニウム、およびその合金等の金属、プラスチック、織物、不織布等を挙げることができる。また、本発明のパターン形成体は、光触媒含有層組成物の塗布前に、接着性向上、表面粗度の改善、光触媒の作用による基材の劣化防止、光触媒活性低下防止等を目的として基材上にプライマー層を形成しても良い。プライマー層としては、シロキサン構造を主成分とする樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。

【0056】本発明のパターン形成体の一つの実施形態としては、図1(A)に示すように、パターン形成体101は、基材102上に直接に、あるいはプライマー層103を形成した後に光触媒含有層141を形成しても良い、図1(B)に示すようにパターン情報を記録するために、所定のパターン105の露光106を行い、図1(C)に示すように光触媒107の作用によって、撥油性部位を分解し、露光したパターンに応じて撥油性であった表面に親油性部位108を形成し、撥油性部位109と濡れ性の相違によってパターン情報を記録するものである。

【0057】また、本発明のパターン形成体の第2の実施形態としては、図2(A)に示すように、基材102上に、プライマー層103を積層し、光触媒を含有する光触媒含有層142を形成し、さらに光触媒含有層上に、光を照射した際に光触媒の作用によって撥油性から親油性へと変化する濡れ性変化物質層110を形成したものである。図2(B)に示すように、パターン105を用いて露光106し、図2(C)に示すようにパターンに応じて特定の親油性部位111を形成して、パターン情報を記録するものである。

【0058】第2の実施形態の場合には、光触媒含有層は、バインダーの前駆体等に光触媒を分散した組成物を、加水分解あるいは部分加水分解した光触媒含有層を形成し、次いで、撥油性の有機物からなる薄膜を形成する方法が挙げられ、光触媒単体での成膜も可能である。有機物の薄膜は、溶液の塗布、表面グラフト処理、界面活性剤処理、PVD、CVD等の気相による成膜法を用いることができる。

【0059】有機物としては、低分子化合物、高分子化合物、界面活性剤等で、光触媒によって濡れ性が変化するものを用いることができる。具体的には、撥油性部位が分解するシラン化合物で、シランカップリング剤、クロロシラン、アルコキシシラン、あるいはこれらの2種

以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物を挙げることができる。

【0060】また、第3の実施形態としては、図3

(A) に示すように、基材102上に、光触媒含有層143を形成し、さらに光触媒含有層上に、光を照射した際に光触媒の作用によって分解除去される物質層112を形成し、図3(B) に示すようにパターン105を用いて露光106し、図3(C) に示すようにパターンに応じて親油性部位113を形成してパターン情報を記録するものである。

【0061】第3の実施形態の場合には、光触媒含有層は、バインダーの前駆体等に光触媒を分散した組成物を加水分解、あるいは部分加水分解した光触媒組成物層を形成し、次いで撥油性有機物からなる薄膜を形成する方法が挙げられ、光触媒単体での成膜も可能である。有機物の薄膜は、溶液の塗布、表面グラフト処理、界面活性剤処理、PVD、CVD等の気相中での成膜法を用いて形成することができる。

【0062】具体的には、日本サーファクタント工業製：NIKKOLBL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系、デュボン社：ZONYLFSN、FSO、旭硝子：サーフロンS-141、145、大日本インキ：メガファックF-141、144、ネオス：フタージェントF-200、F251、ダイキン工業ユニダインDS-401、402、スリーエム：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることができるが、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることができる。

【0063】また、界面活性剤以外にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンゾイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロロヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマーを挙げることができる。

【0064】また、第4の実施形態は、図4(A) に示すように、基材102上に、プライマー層103を形成し、次いで光触媒、バインダーおよび、光を照射した際に光触媒の作用によって分解する撥油性の光触媒分解性物質116を含有する光触媒含有層144を形成したものである。光触媒含有層に代えて光触媒と光触媒分解性物質のみからなる層を形成しても良い。そして、図4

(B) に示すような所定のパターン105で露光106する。その結果、図4(C) に示すように、光触媒分解

性物質116を光触媒の作用によって分解し、表面の撥油性を露光106したパターンに応じて変化した親油性部位117を形成して、パターン情報を記録するものである。

【0065】表面を撥油性から親油性へと変化させる物質としては、界面活性剤のように、光触媒含有層の撥油性を、その種類、添加量に応じて任意に設定することが可能な物質を添加することが好ましい。具体的には、表面を撥油性から親油性へと変化させることができる物質としては、先の実施形態3で述べた界面活性剤を用いることができる。

【0066】また、光触媒は5ないし60重量%、無定形シリカ95ないし40重量%、表面を撥油性から親油性へと変化させる物質は、0.1ないし55重量%の組成物を用いることが好ましい。

【0067】本発明のパターン形成体は、組成物中の触媒の作用によって表面自由エネルギーが変化し、撥油性から親油性へ変化した部位は、機能性層形成用組成物の受容性が変化しているので湿式現像等の必要がなく、露光と同時に作製が完了するという特徴を有している。また、本発明のパターン形成体へのパターン形成は、フォトリソマスク等を介して露光を行っても良いし、レーザー等で直接描画を行っても良い。

【0068】また、基材がプラスチックなど光触媒の光酸化作用により劣化する恐れのあるものは予め基材上にシリコン、フッ素樹脂などを被覆して保護層を形成しても良く、基材の形状は、シート状、リボン状、ロール状等の任意の形態のものを用いることができる。また、組成物中に光によって変色するスピロピラン等のフォトクロミック材料あるいは光触媒の作用により分解される有機色素等を混合することにより、形成されたパターンを可視化しても良い。

【0069】本発明のパターン形成体が、パターンが積層された素子に使用される場合には、パターン形成体の表面の濡れ性を調整することにより、様々な基材上に様々な機能性層をパターン状に形成することができる。機能性とは、光学的（屈折性、光選択吸収、反射性、透光性、偏光性、光選択透過性、非線形光学性、蛍光あるいはリン光等のルミネッセンス、フォトクロミック性等）、磁氣的（硬磁性、軟磁性、非磁性、透磁性等）、電気・電子的（導電性、絶縁性、圧電性、焦電性、誘電性等）、化学的（吸着性、脱着性、触媒性、吸水性、吸油性、イオン伝導性、酸化還元性、電気化学特性、エレクトロクロミック性等）、機械的（耐摩擦性等）、熱的（伝熱性、断熱性、赤外線放射性等）、生体機能（生体適合性、抗血栓性等）等の特性を意味する。

【0070】機能性素子は、機能性層用組成物をパターン形成体上に塗布することによって作製することができる。機能性層用組成物としては、パターンを形成したパターン形成体の露光部のみに濡れる組成物を用いること

10

20

30

40

50

ができる。

【0071】このパターンは、その表面に機能性層用組成物が付着する部分と付着しない部分に区別される撥油性から親油性へ変化するものをひろく用いることができる。機能性層用組成物は、パターン形成体の未露光部での接触角が $10^\circ$ 以上を示す材料からなることが望ましい。この場合、機能性層用組成物としては、紫外線硬化型モノマー等に代表される溶剤で希釈していない液状組成物や、溶剤で希釈した液体状組成物などが挙げられる。

【0072】また、機能性層用組成物としての粘度が低いほど短時間にパターン形成が可能となる。ただし、溶剤で希釈した液体状組成物の場合には、パターン形成時に溶剤の揮発による粘度の上昇、表面張力の変化が起るため、溶剤が低揮発性であることが望ましい。

【0073】機能性層用組成物は、ディップコート、ロールコート、ブレードコート等の塗布手段、インクジェット等を含むノズル吐出手段、無電解めっき等の手段を用いて形成される。また、機能性層用組成物のバインダーとして紫外線、熱、電子線等で硬化する成分を含有している場合には、硬化処理を行うことにより、基材上にパターン形成体を介して様々な機能を育する層をパターン状に形成することができる。

【0074】また、全面に機能性層を形成した後、露光部あるいは未露光部と機能性層の界面の接着力差を利用し、例えば粘着テープを密着した後に粘着テープを引き剥がすことによる剥離、空気の吹き付け、溶剤による処理等の後処理によって未露光部上の機能性層を除去し、パターン化することができる。また、未露光部、露光部はそれぞれ、完全に機能性層を反発あるいは付着する必要はなく、付着力の違いによって付着量の異なるパターンが形成できる。

【0075】また、機能性層は、PVD、CVD等の真空成膜手段を用いても形成される。たとえ、全面に積層された場合にも、露光部あるいは未露光部と機能性層の接着力の違いを利用すれば、例えば粘着テープによる剥離、空気の吹き付け、溶剤処理等の後処理によってパターン化することができる。また、真空成膜手段による場合には、パターン形成体の全面に積層する方法のみではなく、露光部あるいは未露光部との反応性を利用して、露光部あるいは未露光部に選択的に機能性層を形成しても良い。

【0076】機能性層用組成物としては、パターン形成体上に層形成することによってのみで、機能性層としての特性を示すものはもちろん、層形成のみでは機能性層としての特性を示さず、層形成の後に薬剤による処理、紫外線、熱等による処理等が必要なものも含む。

【0077】次に、本発明のパターン形成体を用いて作製することができる素子について説明する。液晶表示装置等に用いられるカラーフィルターは、赤、緑、青等の

複数の着色色素が形成された高精細なパターンを有しているが、本発明のパターン形成体を適用することによって高精細なカラーフィルターを製造することができる。例えば、透明ガラス基板上に形成された光触媒含有層上に、パターン露光後にカラーフィルター形成用の着色層用組成物を塗布すると、露光部が撥油性から親油性へと変化することによって、露光部のみに着色層用組成物が塗布されるので、着色層用組成物の使用量を減少させることができる。また、パターン上のみに着色層用組成物の層が形成されるので、着色層用組成物として感光性樹脂組成物を用いるならば、塗布後の光硬化処理のみで、現像等を行うことなく高解像度のカラーフィルター製造が可能である。

【0078】また、マイクロレンズの製造に本発明のパターン形成体を用いることができる。例えば、透明基材上に積層された光触媒含有層上に円形に露光を行い、撥油性から親油性へと変化した円形のパターンを形成する。次いで、撥油性から親油性へと変化した部位上にレンズ形成用組成物を滴下すると、露光部のみに濡れ広がり、更に滴下することにより、液滴の接触角を変化させることができる。硬化すれば、様々な形状あるいは焦点距離のものが得られるので、高精細なマイクロレンズを得ることが可能である。

【0079】また、無電解めっきによる金属膜形成方法に本発明のパターン形成体を用いることによって所望のパターンの金属膜を形成することができる。この方法によれば、レジストパターンを形成することなく、金属のパターンを形成することができるので、プリント基板や電子回路素子等を製造することができる。

【0080】また、真空成膜技術を用いた金属等のパターンを形成する方法に本発明のパターン形成体を用いることができる。例えば、光照射によって接着性の大きなパターンを作製し、次いで真空中で金属成分を加熱して蒸着して、アルミニウムなどの金属成分をパターン形成体の全面に蒸着して、金属の薄膜を形成する。パターンを形成した部分とそうでない部分では金属の薄膜の付着強度に違いが生じるので、薄膜表面に粘着剤を押し当てて剥離する方法、薬剤によって剥離する方法等によってパターン状の金属の薄膜を形成することができる。

【0081】粘着剤を用いて剥離する場合には、薄膜表面に、粘着剤を塗布したシートの粘着面を接触させた後に、粘着剤を塗布したシートを剥がすと、パターン形成部とパターンを形成していない部分の接着性の相違によってパターン形成部分以外の薄膜は剥離し、金属のパターンが形成できる。この方法によれば、レジストのパターンを形成することなく金属のパターンを形成することが可能であり、印刷法によるよりも高精細なパターンを有する、プリント基板や電子回路素子等を作製することができる。

【0082】以下に図面を参照して、本発明の素子の作

10

20

30

40

50



製方法を説明する。図9は、本発明の素子の作製方法の一例を説明する図であり、断面を説明する図である。図9(A)のパターン露光工程において、A1に示すように、基材102上に光触媒含有層104を設けたパターン形成体101に、フォトマスク120を用いて形成すべき素子のパターンに応じた露光106、あるいはA2に示すようにパターン形成体101に紫外線域の波長のレーザ121等を用いて直接に描画して、パターン形成体上の表面に親油性部位113を形成する。

【0083】次いで、図9(B)の全面成膜工程で、B1で示すようなブレードコート122を用いた塗布、あるいはB2に示すようにスピンコート123を用いた塗布、B3で示す蒸着、CVD等の真空を利用した成膜手段124によって、パターン形成体の全面に機能性層125を形成する。パターン形成体上に形成された機能性層125は、パターン形成体の露光によって生じた表面自由エネルギーの違いによって、露光部と未露光部では接着力が相違している。

【0084】次いで、図9(C)の剥離工程で、粘着テープ126の粘着面を密着した後に、端部より引き剥がすことによって、未露光部に形成された機能性層を剥がす方法、空気噴射ノズル127から空気を噴射する方法、あるいは剥離用薬剤によって、接着力が小さな部分から機能性層を除去することによって、機能性層128を形成する。

【0085】図10は、本発明の素子の作製方法の他の製造方法を説明する図であり、断面を説明する図である。図9と同様に、図10(A)で示すような方法で、パターン形成体101上に、機能性層125を形成する。次いで、図10(B)で示すように、素子形成用基材129を密着する。次いで、図10(C)に示すように、素子形成用基材129上に機能性層125を転写して機能性層128を有する素子を形成する。

【0086】図11は、本発明の素子の作製方法の他の製造方法を説明する図であり、断面を説明する図である。図11(A)で示すように、基材102上に光触媒含有層104を設けたパターン形成体101に、フォトマスク120を用いて形成すべき素子のパターンに応じた露光106を行い親油性部位113を形成する。次いで、図11(B)に示すように、シート130上に熱溶融性組成物層131を形成した熱転写体132の熱溶融性の組成物層の形成面をパターン形成体の露光面に密着する。

【0087】次いで、図11(C)に示すように、熱転写体132のシート側から加熱板133を押し当てる。次いで、図11(D)に示すように、冷却後に熱転写体132を引き剥がし、最後に図11(E)に示すようなパターン105を形成した。

【0088】図12は、本発明の素子の作製方法の他の製造方法を説明する図であり、断面を説明する図であ

る。図12(A)に示すように、パターン形成体101にフォトマスク120を用いて露光をし、露光によって親油性部位113を形成した。図12(B)に示すように、吐出ノズル135から、親油性部位113に向けて紫外線硬化性樹脂組成物136を吐出する。

【0089】図12(C)に示すように、未露光部と露光部の濡れ性の相違によって、露光部に吐出した紫外線硬化性樹脂組成物は、界面張力の相違によって盛り上がる。次いで、図12(D)に示すように、硬化用紫外線137を照射することによってマイクロレンズ138を形成することができる。

【0090】以下、本発明のカラーフィルタの製造方法を図面を参照して説明する。図13は本発明のカラーフィルタの実施形態の一例を示す縦断面図である。図13において、本発明のカラーフィルタ201は、透明基板202、この透明基板202上に形成された濡れ性変化成分層としての光触媒含有層203、この光触媒含有層203の撥油性から親油性へと変化した部位上に形成されたブラックマトリックス(遮光層)204と複色色からなる着色層205、これらのブラックマトリックス204および着色層205を覆うように形成された保護層206を備えている。このカラーフィルタ201では、ブラックマトリックス204は着色層205の境界部に位置している。

【0091】図14は本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略縦断面図である。図14において、本発明のカラーフィルタ211は、透明基板212、この透明基板212上に形成されたブラックマトリックス(遮光層)214、このブラックマトリックス214を覆うように透明基板212上に形成された濡れ性変化成分層としての光触媒含有層213、この光触媒含有層213の撥油性から親油性へと変化した部位上に形成された複色色からなる着色層215、および、この着色層215を覆うように形成された保護層216を備えている、そして、このカラーフィルタ211では、ブラックマトリックス214は着色層215の境界部に位置している。

【0092】また、図15は本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す縦断面図である。図15において、本発明のカラーフィルタ221は、透明基板222、この透明基板222上に形成されたブラックマトリックス(遮光層)224、このブラックマトリックス224を覆うように透明基板222上に順次形成された、第1の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層223aとこの光触媒含有層223aの撥油性から親油性へと変化した部位上に形成された赤色の着色層225Rからなる積層体、第2の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層223bとこの光触媒含有層223bの撥油性から親油性へと変化した部位上に形成された緑色の着色層225Gからなる積層体、第3の濡れ性変化成分層としての



光触媒含有層 223c とこの光触媒含有層 223c の撥油性から親油性へと変化した部位上に形成された青色の着色層 225B からなる積層体、および、着色層 225 を覆うように形成された保護層 226 を備えている。このカラーフィルタ 221 では、ブラックマトリックス 224 は着色層 225 の境界部に位置している。

【0093】さらに、図 16 は本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す縦断面図である。図 16 において、本発明のカラーフィルタ 231 は、透明基板 232、この透明基板 232 上に形成された第 1 の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層 233a、この光触媒含有層 233a の撥油性から親油性へと変化した部位上に形成されたブラックマトリックス（遮光層） 234、ブラックマトリックス 234 を覆うように第 1 の光触媒含有層 233a 上に順次形成された、第 2 の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層 233b とこの光触媒含有層 233b の撥油性から親油性へと変化した部位上に形成された赤色の着色層 235R からなる積層体、第 3 の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層 233c とこの光触媒含有層 233c の撥油性から親油性へと変化した部位上特定の濡れ性部位上に形成された緑色の着色層 235G からなる積層体、第 4 の濡れ性変化成分層としての光触媒含有層 233d とこの光触媒含有層 233d の撥油性から親油性へと変化した部位上に形成された青色の着色層 235B からなる積層体、および、着色層 235 を覆うように形成された保護層 236 を備えている。そして、このカラーフィルタ 231 では、ブラックマトリックス 234 は着色層 235 の境界部に位置している。

【0094】次に、上述の本発明のカラーフィルタの構成を説明する。

（透明基板）上記のカラーフィルタ 201、211、221、231 を構成する透明基板 202、212、222、232 としては、石英ガラス、硼珪酸ガラス、合成石英板等の可撓性のない透明な剛性材、あるいは透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有する透明な可撓性材を用いることができる。この中で特にコーニング社製 7059 ガラスは、熱膨脹率の小さい素材であり寸法安定性および高温加熱処理における作業性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、アクティブマトリックス方式によるカラー液晶表示装置用のカラーフィルタに適している。

【0095】（濡れ性変化成分層）また、カラーフィルタ 201、211、221、231 を構成する濡れ性変化成分層としての光触媒含有層 203、213、223、233 は、少なくともバインダーと光触媒からなり、光照射によって光触媒の作用で撥油性から親油性へと変化する層である。

【0096】この層は、先に機能性素子の説明において説明したものと同様のものが用いられる。カラーフィルタ 201、211、221、231 を構成する光触媒含有層 203、213、223、233 の形成は、光触媒とバインダーを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を塗布することにより形成することができる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい、塗布はスピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができ、バインダーとして紫外線硬化型の成分を含有している場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒含有層を形成することができる。

【0097】光触媒含有層中の光触媒の含有量は、5～60 重量%、好ましくは 20～40 重量%の範囲で設定することができる、また、光触媒含有層の厚みは 10 μm 以下が好ましい。

【0098】本発明では、カラーフィルタ 201、211、221、231 を構成する濡れ性変化成分層として、上記のような光触媒含有層の他に、有機高分子樹脂層を用いることができる。ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリスチレン等の有機高分子は、紫外線、特に 250 nm 以下の低波長成分を多く含む紫外線を照射することにより、高分子鎖が切断されて低分子化し、その結果、表面粗化が生じて親油性となる。これを利用し、光照射部と非光照射部との濡れ性に大きな差を生じさせ、遮光層用組成物や着色層用組成物との受容性および反撥性を高めることによってカラーフィルタを得ることができる。

【0099】（ブラックマトリックス）カラーフィルタ 201、231 を構成するブラックマトリックス 204、234 は、それぞれ光触媒含有層 203、第 1 の光触媒含有層 233a の撥油性から親油性へと変化した部位に形成され、着色層 205、235 の表面画素部の境界部および着色層の形成領域の外側に位置している。このようなブラックマトリックス 204、234 は、樹脂バインダー中にカーボンブラック等の炭素微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等を含有した層であり、厚みは 0.5～10 μm の範囲内で設定することができる、樹脂バインダーとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の 1 種または 2 種以上の混合物を用いることができる。

【0100】また、カラーフィルタ 211、221 を構成するブラックマトリックス 214、224 は、着色層 215、225 の表示画素部の境界部および着色層の形成領域の外側に設けられている。このようなブラックマトリックス 214、224 は、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み 100～200 nm 程度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をパターンニングして形成したもの、炭素微粒子等の遮光性粒子を含有させたポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂層を形成し、この樹脂層をパターンニングして形成したもの、

炭素微粒子、金属酸化物等の遮光性粒子を含有させた感光性樹脂層を形成し、この感光性樹脂層をパターンニングして形成したもの等、いずれであってもよい。

【0101】(着色層)着色層205、215、225、235は、光触媒含有層の撥油性から親油性へと変化した部位に形成されたものであり、赤色パターン、緑色パターンおよび青色パターンが所望のパターン形状で配列されており、無機顔料、有機顔料、染料等の着色剤からなる層、または、これらの着色層を樹脂バインダー中に含有した層である。樹脂バインダーとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の1種または2種以上の混合物を用いることができる。着色層を構成する赤色パターン、緑色パターンおよび青色パターンのパターン形状は、ストライプ型、モザイク型、トライアングル型、4画素配置型等のいずれの配列とすることもできる。

【0102】(保護層)保護層206、216、226、236はカラーフィルタの表面を平坦化するとともに、着色層、あるいは、着色層と光触媒含有に含有される成分の液晶層への溶出を防止するために設けられるものである。この保護層の厚みは、使用される材料の光透過率、カラーフィルタの表面状態等を考慮して設定することができる。例えば、0.1~2.0 $\mu$ mの範囲で設定することができる。保護層は、例えば、公知の透明感光性樹脂、二液硬化型透明樹脂等のなかから、透明保護層として要求される光透過率等を有するものを用いて形成することができる。

【0103】次に、本発明のカラーフィルタ製造方法について、図13に示されたカラーフィルタ201を例に図17を参照しながら説明する。

#### 第1の実施形態

(第1の工程) まず、第1の工程として、透明基板202上に濡れ性変化成分層としての光触媒含有層203を形成する(図17(A))。この光触媒含有層203の形成は、上述のような光触媒とバインダーを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を塗布した後、加水分解、重縮合反応を進行させてバインダー中に光触媒を強固に固定することにより形成できる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましく、塗布はスピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の塗布方法により行うことができる。

【0104】次に、光触媒含有層203のブラックマトリックス形成部位に照射を行い、照射部位203'を光触媒の作用により撥油性から親油性へと変化した部位を形成する(図17(B))。この照射は、ブラックマトリックス用のフォトマスクを介した水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等によるパターン照射でもよく、また、エキシマ、YAG等のレーザー

を用いてブラックマトリックスのパターン形状に描画照射してもよい。この照射に用いる光の波長は400nm以下の範囲、好ましくは380nm以下の範囲から設定することができ、また、照射における照射量は、照射部位203'が光触媒の作用により親油性を発現するのに必要な照射量とする。

【0105】次に、ブラックマトリックス用の塗料を照射部位203'上に付着させ硬化してブラックマトリックス204を形成する(図17(C))。照射部位203'上へのブラックマトリックス組成物の付着は、塗料をスプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により光触媒含有層203上に塗布することにより行うことができる。この場合、塗布された塗料は、撥油性を示す非照射部位ではじかれて除去され、親油性を示す照射部位(特定の濡れ性部位)203'のみに選択的に付着する。

【0106】また、照射部位203'上のブラックマトリックス組成物の付着は、インクジェット等のノズル吐出方式により行ってもよい。この場合、ノズル吐出により照射部位203'内に供給されたブラックマトリックス組成物は、親油性を示す照射部位203'に均一に拡散して付着するとともに、撥油性を示す非照射部位には拡散することがない。また、仮にノズル吐出により供給された塗料が照射部位203'からはみだしても、撥油性を示す非照射部ではじかれて照射部位203'内に付着する。

【0107】さらに、ブラックマトリックス204の形成を真空を利用した成膜方式により行ってもよい。すなわち、照射後の光触媒含有層203上に蒸着法等により金属薄膜を形成し、非照射部と照射部位203'の接着力の差を利用して、粘着テープを用いた剥離、溶剤処理等によりパターン化してブラックマトリックス204を形成することができる。

【0108】(第2の工程) 次に、光触媒含有層203上の赤色パターン205Rの形成部位に照射を行い、照射部位203'を光触媒の作用により親油性とすることにより、特定親油性部位を形成する(図17

(D))。この照射は、上記のブラックマトリックスの形成工程(第1の工程)と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。次いで、赤色パターン用の塗料を光触媒含有層203に供給する。この塗料の供給は、上記のブラックマトリックスの形成工程(第1の工程)と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜方式等のいずれであってもよい。供給された塗料は、ブラックマトリックス204および撥油性を示す非照射部位ではじかれて除去され、親油性を示す照射部位203'のみに選択的に付着する。そして、照射部位203'上に付着した赤色パターン用の塗料を硬化して赤色パターン205Rを形成する(図17(E))。なお、赤色パターン205R

の形成を真空を利用した成膜方式により行う場合、光照射後の光触媒含有層 203 上に蒸着法等により赤色パターン用の塗料薄膜を形成し、非照射部と照射部位 203' の接着力の差を利用して、粘着テープを用いた剥離、溶剤処理等によりパターン化して赤色パターン 205R を形成する。

【0109】上記の赤色パターン形成と同様の操作を繰り返して、緑色パターン 205G、青色パターン 205B を形成し、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層 205 を形成し、この着色層 205 上に保護層 206 を形成することにより、図 13 に示されたカラーフィルタ 201 が得られる (図 17 (F))。

なお、第 2 の工程においてノズル吐出方式を用いる場合であって各色のパターン (画素) がブラックマトリックス 204 により囲まれている場合、第 1 の工程でブラックマトリックス 204 が形成された光触媒含有層 203 の全面に対して光照射を行い光触媒の作用により親油性とし、その後、ノズルから各色のパターン形成部位ごとに着色パターン用塗料を供給して均一に拡散付着させ、その後、硬化処理を施して着色層を形成してもよい。また、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を使用する場合、250nm 以下の低波長成分を多く含む紫外線を用いて光照射を行う。

#### 【0110】第 2 の実施形態

次に、本発明のカラーフィルタ製造方法の第 2 の実施形態について、図 14 に示されたカラーフィルタ 211 を例に図 18 を参照しながら説明する。

(第 1 の工程) まず、第 1 の工程として、予めブラックマトリックス 214 が形成された透明基板 212 上に光触媒含有層 213 を形成する (図 18 (A))。この光触媒含有層 213 の形成は、上述の第 1 の実施形態における光触媒含有層の形成と同様に行うことができる。

【0111】次いで、光触媒含有層 213 上の赤色パターンの形成部位に光照射を行い、光照射部位 213' を光触媒の作用により撥油性から親油性へとすることにより、特定の濡れ性部位を形成する (図 18 (B))。この光照射は、上述の第 1 の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程 (第 1 の工程) と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。

【0112】(第 2 の工程) 次に、赤色パターン用の塗料を光触媒含有層 213 に供給する。この塗料の供給は、上述の第 1 の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程 (第 1 の工程) と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜方式等のいずれであってもよい、供給された塗料は、撥油性を示す非照射部位ではじかれて除去され、親油性を示す光照射部位 213' のみに選択的に付着する。そして、光照射部位 213' 上に付着した赤色パターン用の塗料を硬化して赤色パターン 215R を形成する (図 18 (C))、上記の赤色パターン形成と同様の操作を繰

り返して、緑色パターン 215G、青色パターン 215B を形成し、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層 215 を形成し、この着色層 215 上に保護層 216 を形成することにより、図 14 に示されたカラーフィルタ 211 が得られる (図 18 (D))。

【0113】なお、第 2 の工程においてノズル吐出方式を用いる場合であって各色のパターン (画素) を囲むようにブラックマトリックス 214 がパターン形成されている場合、第 1 の工程でブラックマトリックス 214 を覆うように透明基板 212 上に形成された光触媒含有層 213 の全面を、図 19 に示されるようにブラックマトリックス 214 の線幅 (W) よりも狭い線幅 (w) の遮光パターン (図 19 に斜線で示) を有するマスク M を介して光照射して光触媒の作用により親油性とし、その後、ノズルから各色のパターン形成部位ごとに着色パターン用塗料を供給して均一に拡散付着させ、その後、硬化処理を施して着色層を形成してもよい。また、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を用いる場合、250nm 以下の低波長成分を多く含む紫外線を用いて光照射を行う。

#### 【0114】第 3 の実施形態

次に、本発明のカラーフィルタ製造方法の第 3 の実施形態について、図 15 に示されたカラーフィルタ 221 を例に図 20 を参照しながら説明する。まず、予めブラックマトリックス 224 が形成された透明基板 222 上に第 1 の光触媒含有層 223a を形成し、この光触媒含有層 223a 上の赤色パターンの形成部位に光照射を行い、光照射部位 223' a を光触媒の作用により撥油性から親油性へとすることにより、撥油性部位を形成する (図 20 (A))。第 1 の光触媒含有層 223a の形成は、上述の第 1 の実施形態における光触媒含有層 203 の形成と同様に行うことができる、また、第 1 の光触媒含有層 223a に対する光照射は、上述の第 1 の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程 (第 1 の工程) と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。次いで、赤色パターン用の塗料を第 1 の光触媒含有層 223a に供給する、この塗料の供給は、上述の第 1 の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程 (第 1 の工程) と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜方式等のいずれであってもよい。供給された塗料は、撥油性を示す非照射部位ではじかれて除去され、親油性を示す光照射部位 223' a のみに選択的に付着する。そして、光照射部位 223' a 上に付着した赤色パターン用の塗料を硬化させて赤色パターン 225R を形成する (図 20 (B))。これにより、第 1 の光触媒含有層 223a と、この光触媒含有層 223a の光照射部位 223' a に形成された赤色パターン 225R との積層体が、透明基板 222 上に形成される。

【0115】上記の赤色パターン形成と同様に、第 2 の

光触媒含有層 223b を形成し、この光触媒含有層 223b 上の緑色パターン 225G の形成部位に光照射を行い、光照射部位 223' b を光触媒の作用により撥油性から親油性へとすることにより、親油性部位を形成し

(図 20 (C))、緑色パターン用の塗料を光照射部位 223' b 上に付着させ硬化させて緑色パターン 225G を形成する(図 20 (D))。これにより、第 2 の光触媒含有層 223b と、この光触媒含有層 223b の光照射部位(親油性部位) 223' b に形成された緑色パターン 225G との積層体が、透明基板 222 上に形成される。

【0116】同様の操作を繰り返して、第 3 の光触媒含有層 223c と、この光触媒含有層 223c の光照射部位(親油性部位) 223' c に形成された青色パターン 225B との積層体を、透明基板 222 上に形成する。これにより、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層 225 を形成し、この着色層 225 上に保護層 226 を形成することにより、図 15 に示されたカラーフィルタ 221 が得られる(図 20 (E))。なお、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を用いる場合、250nm 以下の低波長成分を多く含む紫外線を用いて光照射を行う。

#### 【0117】第 4 の実施形態

次に、本発明のカラーフィルタ製造方法の第 4 の実施形態について、図 16 に示されたカラーフィルタ 231 を例に図 21 を参照しながら説明する。

(第 1 の工程) まず、第 1 の工程として、透明基板 232 上に第 1 の光触媒含有層 233a を形成し、この光触媒含有層 233a 上のブラックマトリックスの形成部位に光照射を行い、光照射部位 233' a を光触媒の作用により撥油性から親油性へとすることにより、特定の濡れ性部位を形成する(図 21 (A))、この第 1 の光触媒含有層 233a の形成は、上述の第 1 の実施形態における光触媒含有層 203 の形成と同様に行うことができる。また、第 1 の光触媒含有層 233a に対する光照射は、上述の第 1 の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程(第 2 の工程)と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。

【0118】次いで、ブラックマトリックス用の塗料を光照射部位 233' a 上に付着させ硬化してブラックマトリックス 234 を形成する(図 21 (B))。光照射部位 233' a 上へのブラックマトリックス組成物の付着は、上述の第 1 の実施形態におけるブラックマトリックスの形成工程(第 1 の工程)と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜方式等のいずれであってもよい。

【0119】(第 2 の工程) 第 1 の工程で形成されたブラックマトリックス 234 を覆うように第 1 の光触媒含有層 233a に第 2 の光触媒含有層 233b を形成し、この光触媒含有層 233b 上の赤色パターンの形成部位

に光照射を行い、光照射部位 233' b を光触媒の作用により撥油性から親油性へとすることにより、親油性部位を形成する(図 21 (C))。第 2 の光触媒含有層 233a の形成は、上述の第 1 の光触媒含有層 233a の形成と同様に行うことができる、また、第 2 の光触媒含有層 233b に対する光照射は、上述の第 1 の光触媒含有層 233a に対する光照射と同様に、パターン照射、光描画照射のいずれでもよい。次いで、赤色パターン用の塗料を第 2 の光触媒含有層 233b に供給する。この塗料の供給は、上述の第 1 の実施形態におけるブラックマトリックス用の形成工程(第 2 の工程)と同様に、塗布方式、インクジェット等のノズル吐出方式、真空を利用した成膜方式等のいずれであってもよい。供給された塗料は、ブラックマトリックス 234 および撥油性を示す非光照射部位ではじかれて除去され、親油性を示す光照射部位 233' b のみに選択的に付着する。そして、光照射部位 233' b 上に付着した赤色パターン用の塗料を硬化して赤色パターン 235R を形成する(図 21 (D))。これにより、第 2 の光触媒含有層 233b と、この光触媒含有層 233b の光照射部位 233' b に形成された赤色パターン 235R との積層体が、第 1 の光触媒含有層 233a に形成される。

【0120】同様の操作を繰り返すことにより、第 3 の光触媒含有層 233c と、この光触媒含有層 233c の光照射部位 233' c に形成された緑色パターン 235G との積層体を第 2 の光触媒含有層 233b 上に形成し、さらに、第 4 の光触媒含有層 233d と、この光触媒含有層 233d の光照射部位 233' d に形成された青色パターン 235B との積層体を第 3 の光触媒含有層 233c 上に形成する。これにより、赤色パターン、緑色パターン、青色パターンからなる着色層 235 を形成し、この着色層 235 上に保護層 236 を形成することにより、図 16 に示されたカラーフィルタ 231 が得られる(図 21 (E))。

【0121】上述のように、本発明では、ブラックマトリックス組成物や着色層用組成物をブラックマトリックスや着色層を形成する箇所のみに選択的に付着させることができるので、塗料の使用効率が極めて高いものとなる。

【0122】なお、濡れ性変化成分層として有機高分子樹脂層を用いる場合、250nm 以下の低波長成分を多く含む紫外線を用いて光照射を行う。濡れ性の違いによるマイクロレンズ等のパターンの形成方法について説明する。

【0123】(濡れ性) 本発明における基材は、その表面にレンズを形成するための材料を含む液体(以下、レンズ用組成物ともいう)が付着する部分と付着しない部分に区別される濡れ性の違いを有するものである。

【0124】(濡れ性変化方法) 基材表面の濡れ性を変化させ、パターンを形成する方法は、基材の表面を改質

10

20

30

40

50

する方法、基材の表面に濡れ性の異なる被膜を部分的に形成する方法、基材表面の被膜を部分的に除去し濡れ性の異なる部分を形成する方法、基材表面全体に被膜を形成しその被膜を部分的に改質する方法などがあげられ、特に限定されない。

【0125】このうち好ましい方法は、基材表面全体に被膜を形成しその被膜を部分的に改質する方法であり、特に、基材表面全体に照射によって濡れ性が変化する光触媒含有層を形成し、照射によってパターンを形成する方法は、現像の必要なく、パターン形成時に転写や除去にともなうゴミが生ぜず、大きな段差なく濡れ性の異なる部分が形成でき、材料が安価である等の利点を持ち、微細なレンズを精度良く大量生産を行うことができる点でより好ましい。

【0126】(パターン形状) レンズ用組成物を付着させる部分は、濡れ性が変化した部分または変化しなかった部分のいずれであってもよいが、そのパターン形状は、レンズを形成できるものであれば特に限定されない。好ましくは、レンズ用組成物を付着させるパターン形状は、正方形、円、正六角形などであることができる。レンズ用組成物を付着させる部分の任意の個数とすることができるが、好ましくは多数の付着部分を規則的に設けることが好ましい。

【0127】パターンの大きさは、用途に応じて適宜設計できる。本発明のレンズの製造方法は、微細なマイクロレンズを形成できる点にも特徴があり、微小なものとしては例えば直径2 $\mu$ mの大きさであることができる。また、レンズ用組成物付着部と非付着部との面積比も限定されないが、例えば10000:1~1:10000であることができる。

【0128】(レンズ)

(レンズを形成する材料) 本発明のレンズを構成する材料は、基材に液状のものとして付着させた後に硬化することができる。硬化後は用途に応じたレンズとして機能できる透明材料を挙げることができる。

【0129】このような材料としては、例えば光硬化性樹脂と光重合開始剤との組み合わせ、および熱硬化性樹脂などが挙げられる。このうち紫外線硬化樹脂などの光硬化性樹脂は硬化が容易かつ迅速である点、硬化時に加熱操作が必要ないのでレンズ形成材料および基材が高温とならない点などで好ましい。また、上記のような材料を着色剤にて着色し、有色フィルタ機能を兼ね備えた有色レンズとする場合、着色剤としては染料、無機顔料、有機顔料等が挙げられる。

【0130】このような材料としては具体的には例えば次のものが挙げられる。

(紫外線硬化性樹脂組成物) 少なくとも1個以上の官能基を有し、光重合開始剤に硬化エネルギー線を照射することにより発生するイオンまたはラジカルによりイオン重合、ラジカル・重合を行い分子量の増加や架橋構造

の形成を行なうモノマーやオリゴマーなどである。ここでいう官能基とは、ビニル基、カルボキシル基、水酸基などの原子団または結合様式である。

【0131】(モノマー、オリゴマー) このようなモノマー、オリゴマーとしては、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、シリコンアクリレートなどのアクリル型、および不飽和ポリエステルスチレン系、ポリエーチオール系などの非アクリル系があげられる、特に硬化速度、物性選択の幅の広さからアクリル型が好ましい。アクリル型の代表例を以下に示す。

【0132】(単官能基のもの) 2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルエチレンオキシド付加物アクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートのカプロラクトン付加物、2-フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド付加物アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド付加物にカプロラクトン付加したアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フルフリルアルコールのカプロラクトン付加物アクリレート、アクリロイルモルホリン、ジシクロペンチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソランのカプロラクトン付加物のアクリレート、3-メチル-5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソランのカプロラクトン付加物のアクリレート等を挙げることができる。

【0133】(多官能基のもの) ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ヒドロキシビバリンアルデヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化合物のジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロイロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロイロキシジエトキシ)フェニル]メタン、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド付加物トリアクリレート、グリセリンプロピレンオキシド付加物トリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートペンタアクリレート混合物、ジペンタエリスリトールのカ

プロラクトン付加物アクリレート、トリス（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、2-アクリロイロキシエチルホスフェート等を挙げることができる。

【0134】（光重合開始剤）本発明で使用する光重合開始剤としては、各種のものが使用可能であるが、例えば、下記のを挙げることができる。

・カルボニル化合物

アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ミヒラーケトン系、ベンジル系、ベンゾイン系、ベンゾインエーテル系、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインベンゾエー

・イオウ化合物

テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類等を挙げることができる。

・リン系化合物

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィノキシド等を挙げることができる。

【0135】（熱硬化性樹脂組成物）熱エネルギーを作用させることによって硬化し、硬化後の強度が遮光性のスペーサとしての機能を有するものを用いることができる。代表例としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、メチルフタレート単独重合体または共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、アクリロニトリル-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-スチレン共重合体、ポリ（4-メチルペンテン-1）等が挙げられる。

【0136】（着色剤）本発明のレンズは、レンズを形成する材料に染料を溶解、または顔料を分散する方法により着色し有色レンズとすることができる。本発明で用いることのできる着色剤は染料、有機顔料、無機顔料のいずれでも良く、有色フィルタで通常用いられているものが使用できる、その中でも高い濃度を与えることができ、レンズ硬化時や、使用時に退色の起きにくい材料が好ましく、例えば以下のものが挙げられる。

【0137】アゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド系染料、フタロシアニン系染料、カルボニウム系染料、キノンイミン系染料、メチン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、ベンゾキノン系染料、ナフトキノン系染料、ナフタルイミド系染料、ペリノン系染料、ビリリウム系染料、チアビリリウム系染料、アズレニウム系染料、スクアリリウム塩系染料、等の染料。ジアントラキノ、ハロゲン化銅フタロシアニン、銅フタロシアニン、その他フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ピラントロン系顔料等の多環キノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ピロール系顔料、ピロピロール系顔料、アゾ系顔料、等の有機顔料。その他着色剤としての条件に合致するものであれば使用することができる。上記の着色剤は、特に他の制約がない限り

任意の組み合わせで任意比率で混合して使用することができる。

【0138】（レンズ用組成物）レンズ用組成物は上記のようなレンズを形成するための原料が含まれているものであれば特に限定されない。レンズ用組成物の形態としては、モノマーと重合開始剤とからなる液体、モノマーと重合開始剤とが溶解または分散しているもの、オリゴマーと重合開始剤とからなる液体、オリゴマーと重合開始剤とが溶解または分散しているもの、モノマーおよびオリゴマーと重合開始剤とが溶解または分散しているものが挙げられる。また、有色レンズとする場合の原料液としては、上記の原料液に着色剤が溶解または分散したものが挙げられる。

【0139】（レンズ焦点距離の調整）本発明のレンズの製造方法の大きな特徴の一つは、レンズの焦点距離を調整すること、すなわち曲率を変化させることが極めて容易にできることである。

【0140】図22とともに本発明のレンズの焦点距離の調整を具体例を用いて説明する。透明基材301上にはレンズ用組成物に対して撥油性の光触媒含有層303が形成されており、この光触媒含有層303の一部には、レンズ用組成物との親油性が高く、レンズ用組成物を付着させる部分に対応する濡れ性が変化した光触媒含有層（以下変成光触媒含有層303'ともいう）が設けられている。さらに変成光触媒含有層303'の上にはレンズ用組成物302が付着している。図22（A）は、レンズ用組成物302を少量付着させた例であり、レンズ用組成物302が少量であっても、変成光触媒含有層303'全体に広がるため、曲率の小さい焦点距離の長いマイクロレンズを形成することができる。図22（B）は、レンズ用組成物を中程度の量付着させた例であり、図22（A）と比較して曲率が上がり、焦点距離が短いマイクロレンズが形成される。図22（C）は、レンズ用組成物を大量に付着させた例であり、レンズ用組成物302が大量であっても、レンズ用組成物が撥油性の光触媒含有層303には広がらず、曲率の高い焦点距離の短いマイクロレンズが形成される。

【0141】このように、本発明のレンズの製造方法によれば、マイクロレンズの焦点距離は、1ヶ所あたりのレンズ用組成物の付着量で簡単に制御できる利点がある。また、底面の大きさは、パターンの大きさで規定されるため、レンズ用組成物の量に変化しても底面の大きさは変化しない長所を有する。また、レンズ用組成物を最初に付着する位置が多少ずれていても、濡れ性の違いによりパターンの位置にレンズ用組成物の位置が修正されるため位置精度の極めて高いマイクロレンズアレイを製造することができる点で優れている。

【0142】（コーティングによるレンズ用組成物付着）本発明のレンズの製造方法においては、レンズ用組成物を基材表面にコーティングすることによって、付着



させることができる。このコーティングを行うにあたっては、具体的には例えば、ディップコーティング、ロールコーティング、ビードコーティング、スピンコーティング、エアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、ロッドコーティング、グラビアコーティング、ロータリースクリーンコーティング、キスココーティング、スロットオリフィスコーティング、スプレーコーティング、キャストコーティング、押し出しコーティングなどの方法を用いることができ、これらは短時間に大量のレンズ形状物を作成する点で有利である。

【0143】また、複数色の有色レンズアレイの場合は、基材表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記のような各方法によるコーティング方法にて着色したレンズ用組成物を付着させる工程と、必要によりレンズ用組成物を硬化させる工程とを、一色ずつ必要色数分だけ繰り返すことにより製造することが可能である。

【0144】（ノズル吐出によるレンズ用組成物付着）本発明のレンズの製造方法においては、レンズ用組成物を基材表面にノズル吐出することによって付着させることができる。この吐出を行うにあたっては、具体的には例えば、マイクロシリンジ、ディスペンサー、インクジェット、針先よりレンズ用組成物を電界などの外部刺激により飛ばす方式、外部刺激により振動するピエゾ素子などの振動素子を用いて素子からレンズ用組成物を飛ばす方式、針先に付着させたレンズ用組成物を基材表面に付着させる方式などの方法を用いることができ、これらは、接触角が大きく高さの高いレンズ形状物を作成する点で有利である。

【0145】また、複数色の有色レンズアレイを製造する場合は、前記のような各方法による必要色数分のノズルを使用し、各ノズルからの各色のレンズを形成するための材料を含む着色したレンズ用組成物を基材表面にノズル吐出することによって付着させることができる。

【0146】また、単色のノズルを用いて複数色の有色レンズアレイを製造する場合は、基材表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記のような各方法によるノズル吐出にて着色したレンズ用組成物を付着させる工程と、必要によりレンズ用組成物を硬化させる工程とを、必要色数分だけ繰り返すことにより製造することも可能である。

【0147】（マイクロレンズアレイ）本発明のレンズの製造方法においては、好適にはマイクロレンズを規則的に配置させてマイクロレンズアレイを製造することができる。このマイクロレンズアレイの配列は、濡れ性の違いによるパターンに対応し、マイクロレンズの底面の形状も濡れ性の違いによるパターンに対応しているもので、本発明の好適態様であるマイクロレンズの位置および形状の精度は高いものとなっている。また、親油性の

部分にのみレンズ用組成物を付着させることが可能であるため、その場合、密着性がより強固であり、より強度の高いマイクロレンズが製造できる。また、接触面は円形のみでなく、多角形の形状にデザインすることができるので、円形レンズに比べ、レンズ形状物以外の部分の面積を小さくすることが可能であり、開口率の高いマイクロレンズアレイを容易に製造できる。

【0148】また着色したレンズ用組成物を付着させることにより、上記マイクロレンズと同様に位置および形状精度が高く、密着性および強度が高く、開口率の高い、有色マイクロレンズアレイを容易に製造することができる。

【0149】図23に、このような本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイの断面図を示す。基材301上に光触媒含有層303および濡れ性が変化した変成光触媒含有層303'が形成され、さらに変成されていない光触媒含有層303上にレンズ302Aが形成されている。

【0150】図24に、このような発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイの断面図を示す。基材301上に光触媒含有層303および濡れ性が変化した変成光触媒含有層303'が形成され、さらに変性されていない光触媒含有層303上に有色の第1色レンズ315、第2色レンズ316、第3色レンズ317が形成されている。

【0151】（基材）基材を構成する材料は、それ自体または層を形成して表面に濡れ性の違いによるパターンを形成することができ、かつ、マイクロレンズを形成できるものであれば特に限定されない。基材に透明材料を用い光透過性の基材とすると、後の工程でレンズを基材からとりはずす必要がなく、マイクロレンズアレイの製造に大いに有効である。このような基材の材料としては、一般にマイクロレンズアレイの製造に用いられているものであれば、無機材料、有機材料のいずれであってもよく、例えば好ましくは、ソーダガラス、石英ガラス、光学ガラス、（HOYA製BSC7など）、電子工学用ガラス（無アルカリガラスなど）および透光性セラミックス、ポリカーボネート、メチルメタクリレート単重合体または共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンなどのプラスチックフィルム、プラスチックシートなどを挙げることができる。

【0152】基材の形状、厚みは、用途に応じて変化させることができ、通常用いられている形態であることができる。また、光触媒含有層としては、先に機能性層の形成について説明したものと同様のものを用いて作製することができる。

【0153】図25は本発明の光触媒を用いたマイクロレンズの製造方法の一例を説明する図である。図25

(A)に示されるように、基材301上に光触媒含有層303を形成し、その上からフォトマスク304を介し

て照射光線 305 を照射し、変成光触媒含有層 303' を形成する。次いで、図 25 (B) に示されるように、吐出ノズル 306 からレンズ用組成物を吐出し、変成光触媒含有層 303' に付着させることで、レンズ 302A を形成することができる。

【0154】(遮光層) 本発明のレンズに好適に用いられる遮光層はレンズの位置および形状に対応して形成されたものであり、レンズ周囲の不要な光線がレンズに入射しないように設けられるものである。遮光層は、より好ましくはマイクロレンズアレイに設けられる。

【0155】本発明の好適態様においては、遮光層の形成方法は限定されないが、好ましくはこの遮光層の形成もレンズの形成と同様に濡れ性の違いを用いて形成する。具体的には、透明基材のレンズを形成しない側である裏面に、レンズパターンに対応した遮光層パターンを形成するために濡れ性の違いによるパターンを形成し、基材の遮光層パターンの撥油性から親油性へと変化した部位に遮光層を形成するための材料を含む液体を付着させ、遮光層を形成するための材料を含む液体を硬化させることにより遮光層を有するレンズを製造する。遮光層を形成する材料としては、例えばカーボンブラックを含む

アクリル系熱可塑性樹脂よりなる塗材を用いて形成される遮光性樹脂薄膜などが挙げられる。

【0156】図 26 は、このような本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。図 26 においては、基材 301 の上に光触媒含有層 303 が設けられており、その変成光触媒含有層 303' でない部分にレンズ 302A が形成され、さらに基材 301 のレンズ 302A が形成されていない面(裏面)にも光触媒含有層 303 が形成され、その変成光触媒含有層 303' 上に遮光層 307 が設けられている。

【0157】図 27 はこのような遮光層を有するマイクロレンズアレイの遮光層が設けられた面から見た平面図である。遮光層 307 の開口部がレンズ 302A の中央に対応して設けられている。

【0158】(撮像装置への利用) 本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイは、撮像装置の光感度を高めるために、例えば CCD といった撮像素子に隣接または密着する部品として好適に用いることができる、この場合、好ましくは迷光によるコントラスト低下等といった特性への悪影響を避ける等の理由により、遮光層を設けることが好ましい。また光の透過性を高めるため、あるいは光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により、光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み 1 μm 以下、より好ましくは 0.2 μm 以下である。

【0159】図 28 はこのような遮光層を有するマイクロレンズアレイを用いてなる撮像装置の一例を示す断面図である。有色フィルタ 309 及び光電変換素子 310

からなる撮像素子部 318 上に遮光層 307 を有するマイクロレンズアレイ 320 が設けられている。入射光 308 はマイクロレンズアレイを介して撮像素子部 318 に入射する。

【0160】また、本発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイは、撮像素子の構成素子である有色フィルタと、マイクロレンズアレイが有する機能を合わせ持つことができ、有色フィルタを使用しない簡素な構成でマイクロレンズアレイの機能を有する撮像素子を実現できる。この場合、好ましくは迷光によるコントラスト低下や彩度の低下等といった特性への悪影響を避けるため等の理由により、遮光層を設けることが好ましい。また光の透過性を高めるため、あるいは光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により、光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み 1 μm 以下、より好ましくは 0.2 μm 以下図 29 はこのような遮光層 307 を有する有色のマイクロレンズアレイ 321 を用いてなる撮像装置の一例を示す断面図である、光電変換素子上に、遮光層を有する有色マイクロレンズが設けられている。入射光 308 は、有色マイクロレンズアレイを介して光電変換素子 310 に入射する。

【0161】ディスプレイへの利用

本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイは、目視者方向への輝度を高めるために、例えば液晶ディスプレイなどのディスプレイに隣接または密着する部品として好適に用いることができる。この場合、好ましくは室内照明や太陽光など周囲の外光の影響を抑え表示画質を向上させるために遮光層を設けることが好ましい。また、光の透過性を高めるため、光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み 1 μm 以下、より好ましくは 0.2 μm 以下である。

【0162】図 30 はこのような遮光層 307 を有するマイクロレンズアレイ 320 を用いてなる液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。液晶ディスプレイ上に遮光層を有するマイクロレンズが設けられている。液晶ディスプレイ部 319 より発せられた光はマイクロレンズアレイを介して外部に透過光 311 として発せられる、また、本発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイは、ディスプレイの構成素子である有色フィルタと、マイクロレンズアレイが有する機能を合わせ持つことができ、有色フィルタを使用しない簡素な構成でマイクロレンズアレイの機能を有するディスプレイを実現できる、この場合、好ましくは室内照明や太陽光など周囲の外光の悪影響を抑え表示画質を向上させるために遮光層を設けることが好ましい。また、光の透過性を高めるため、光の干渉による光触媒含有層の発色を防止するため等の理由により光触媒含有層を薄くすることが好ましく、好適には厚み 1 μm 以下、より好ましくは 0.2 μm 以下とする。

10

20

30

40

50



【0163】図31はこのような遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いてなる液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。光源314、液晶素子313、遮光層307を有する有色マイクロレンズアレイ321で構成され、光源314より液晶素子313を通して発せられた光は有色マイクロレンズアレイ321を介して外部に発光311として発せられる。

#### 【0164】

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を説明する。

#### 実施例A-1

イソプロパノール3g、フルオロアルキルシラン（トーケムプロダクツ製MF-160E：N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.0014g、酸化チタンゾル無機コーティング剤（石原産業製STS-03）を2g混合し、100℃で20分間攪拌した。得られた液を厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上にスピンコーティング法により塗布し、厚さ0.15μmの光触媒含有層を形成した。得られた光触媒含有層の表面に格子状のフォトマスクを介して介して超高圧水銀ランプによって15mW/cm<sup>2</sup>（254nm）の照度で30秒間紫外線照射を行い、露光部および未露光部のn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定した結果を表1に示す。

#### 【0165】実施例A-2

酸化チタンゾル無機コーティング剤（石原産業製STS-01）を厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上にスピンコーティング法により塗布し、厚さ0.15μmの光触媒含有層を形成した。次に、非イオン界面活性剤（スリーエム：フロラードFC-170）を光触媒含有層上にスピンコーティング法により塗布し厚さ0.11μmの層を形成した。この光触媒含有層表面に格子状のフォトマスクを介して超高圧水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>（254nm）の照度で120秒間紫外線照射を行い、露光部及び未露光部のn-オクタンに対する\*

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
露光部	45°	32°	43°	34°
未露光部	5°以下	5°以下	5°以下	5°以下

#### 【0170】実施例A-5

実施例A-1記載の方法で作製した光触媒含有層に150×300μmの遮光層が30μmの間隔で配置されたマスクを介して水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>（254nm）の照度で30秒間紫外線照射を行った。次いで、遮光性層用組成物（富士フイルムオーリン製CK-2000）を、ブレードコーターによって、ブレード間隔40μm、速度0.6m/分で露光済みの光触媒含有層上に全面塗布した。なお、この組成物の表面張力を表面張力計（協和界面科学製PD-Z）で測定したところ32dyne/cmであった。

\*接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定した結果を表1に示す。

#### 【0166】実施例A-3

酸化チタンゾル無機コーティング剤（石原産業製STS-01）を厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上にスピンコーティング法により塗布し、厚さ0.15μmの光触媒含有層を形成した。次に、イソプロパノール3g、フルオロアルキルシラン（トーケムプロダクツ製MF-160E：N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.0014g、水1gを混合し、100℃で20分間攪拌した。得られた液を、先に作製した光触媒含有層上にスピンコーティング法により塗布し、厚さ0.11μmの層を形成した。

【0167】この光触媒含有層表面に格子状のフォトマスクを介して超高圧水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>（254nm）の照度で100秒間紫外線照射を行い、露光部及び未露光部のn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定した結果を表1に示す。

#### 【0168】実施例A-4

イソプロパノール27g、フッ素系界面活性剤（デュボン社：ZONYL FSN）0.15g、テトラエトキシシラン0.62g、酸化チタンゾル（日産化学製TA-15）0.96gを混合し、100℃で20分間攪拌した。得られた液を、厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上にスピンコーティング法により塗布し、厚さ0.15μmの光触媒含有層を形成した。この光触媒含有層表面に格子状のフォトマスクを介して超高圧水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>（254nm）の照度で60秒間紫外線照射を行い、露光部及び未露光部のn-オクタンに対する接触角を接触角測定器（協和界面科学製CA-Z型）により測定した結果を表1に示す。

#### 【0169】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
露光部	45°	32°	43°	34°
未露光部	5°以下	5°以下	5°以下	5°以下

【0171】得られた塗布物は、図7に示すように、未露光部は、遮光性パターン用組成物をはじき、露光部にのみ選択され、300mJ/cm<sup>2</sup>（365nm）の紫外線照射後、200℃30分間加熱することにより、ガラス基板102上に光触媒層104を介して格子状の遮光性パターンが得られた。

#### 【0172】実施例A-6

実施例A-1記載の方法で作製した光触媒含有層の未露光部および露光部をX線光電子分光装置（V. G. Scientific社ESCALAB220-I-XL）によって元素分析を行った。シャリーのバックグラウンド

補正、スコフィールドの相対感度係数補正により定量計算を行い、得られた結果をTiを100とした場合の重量による相対値で表2に示す。

【0173】

【表2】

	Ti	F
未露光部	100	783
露光部	100	10

【0174】実施例A-7

実施例A-1記載の方法で作製した光触媒含有層に、遮光層が10μm幅で100μmピッチで配置されたフォトマスクを介して水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>

(254nm)の照度で30秒間紫外線照射を行った。次いで、赤色着色組成物(富士フイルムオーリン製 CR-2000)を、ディスペンサー(EFD社製 1500XL)によって滴下すると、露光部にのみ濡れ広がり赤色の画素の形成することができる。なお、この組成物の表面張力を表面張力計(協和界面科学製PD-Z)で測定したところ31dyne/cmであった。

【0175】実施例A-8

\*20

(光触媒含有層組成物の組成)

- ・酸化チタンゾル液(石原産業製 ST-K03)… 2重量部
- ・フルオロアルキルシラン… 0.3重量部
- (トーケムプロダクツ製 MF-160E)
- ・イソプロパノール… 3重量部

これらの物質を混合後、100℃において60分間加熱し塗布液とした。得られた液を厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上にスピンコーティング法により塗布し厚さ0.15μmの光触媒含有層を得た。

【0177】この光触媒含有層表面に格子状のフォトマスクを介して超高圧水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>(254nm)の照度で50秒間紫外線照射を行い、露光部及び未露光部のn-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定した。未露光部は52°であったものが、露光部は5°以下となった。

【0178】(ブラックマトリックスの形成)次に、上記と同様にして透明基板上に図17(A)に示すように光触媒含有層を形成した。この光触媒含有層をマトリックス状の開口線幅30μmの開口パターンを設けたブラックマトリックス用のフォトマスクを介して超高圧水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>(254nm)の照度で、図17(B)に示すように50秒間紫外線照射を行った。次に、ブラックマトリックス用組成物(富士フイルムオーリン製 CK-2000)をブレードコーターにより光触媒含有層上に全面塗布した。このように塗布されたブラックマトリックス組成物は、未露光部ではじかれ、露光部にのみ選択的に付着した。

※

	CK-2000	CR-2000	CG-2000	CB-2000
未露光部	30°	32°	34°	37°

\*厚さ100μmのポリイミドフィルム上に、実施例A-1と同様の組成物をスピンコーターにより塗布し、膜厚0.15μmの光触媒含有層を形成した。これに、幅50μmで描画された回路パターンを有するネガ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>

(254nm)の照度で70秒間紫外線照射を行った。次いで、得られた透明基材の全面に真空度1×10<sup>-5</sup>Torr、蒸着速度4nm/秒の速度でアルミニウムを真空蒸着した。さらに、アルミニウム薄膜の表面を、セロハン粘着テープ(セキスイ製JISZ1522)によって135度、300mm/秒の速度で引き剥がしたところ、露光部と未露光部のアルミニウム薄膜と透明基材との接着性の違いにより、未露光部のみ蒸着膜が剥離し、幅50μm、膜厚0.1μmの幅の回路の形成された回路パターンを得ることができた。

【0176】実施例B-1

(光触媒含有層組成物の調製)まず、下記組成の光触媒含有層用の塗布液(光触媒含有層組成物)を調製した。

※【0179】これを80℃において3分間加熱した。次いで、100mJ/cm<sup>2</sup>の強度で紫外線照射をした。次いで200℃で30分間加熱することにより図17(C)に示したブラックマトリックスを形成した。ブラックマトリックス組成物の露光部および未露光部の接触角を表4に示す。

【0180】(着色層の形成)次に、前記のブラックマトリックスが形成された光触媒含有層の赤色パターン領域に、15mW/cm<sup>2</sup>(254nm)の照度で50秒間紫外線照射を行った。次に、赤色パターン組成物(富士フイルムオーリン製 CR-2000)をインクジェット法により露光部に吐出すると露光部にのみ濡れ広がり選択的に付着した。同様に、緑色パターン組成物(富士フイルムオーリン製 CG-2000)、青色パターン組成物(富士フイルムオーリン製 CB-2000)を付着させた。これを80℃で3分間加熱し、次いで100mJ/cm<sup>2</sup>の強度で紫外線照射をした。次いで、200℃で30分間加熱することにより着色層を形成した。着色層組成物の露光部及び未露光部の接触角を表4に示す。

【0181】

【表4】

露光部 5° 以下 5° 以下

【0182】(保護層の形成) 次に、保護層として2液混合型熱硬化剤(ジェイエスアール製 SS7265)をスピナーにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施し図17(F)に示すように保護層を形成し、図13に示される構成の本発明のカラーフィルタを得た。

#### 【0183】実施例B-2

(光触媒含有層の形成) 開口部140μm×260μmで線幅30μmのクロム薄膜パターンからなるブラックマトリックスを有する厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上に実施例B-1と同様の光触媒含有層組成物をスピナーコート法により塗布し、厚さ0.15μmの図18(A)に示す光触媒含有層を得た。

【0184】(着色層の形成) 次に、ブラックマトリックスの線幅(30μm)よりも狭い線幅(20μm)の遮光パターンをパターンピッチ155μm×275μmで格子状に有するマスクをブラックマトリックス上に位置あわせした後、このマスクを介して、図18(B)に示すように、超高圧水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>(254nm)の照度で50秒間紫外線照射を行った。

【0185】次に、赤色パターン組成物(富士フィルムオーリン製 CR-2000)をインクジェット法により露光部に吐出すると露光部にのみ濡れ広がり図18(C)に示すように選択的に付着した。同様に、緑色パターン組成物(富士フィルムオーリン製 CG-2000)、青色パターン組成物(富士フィルムオーリン製 CB-2000)を付着させた。

【0186】これを80℃で3分間加熱し、次いで、100mJ/cm<sup>2</sup>の強度で紫外線照射をした。次いで、200℃で30分間加熱することにより着色層を形成した。

【0187】(保護層の形成) 次に、保護層として2液混合型熱硬化剤(ジェイエスアール製 SS7265)をスピナーにて着色層上に塗布し、200℃、30分間の硬化処理を施し、図14に示される構成の本発明のカラーフィルタを得た。

【0188】(評価) 実施例B-1、B-2において作製した各カラーフィルタを光学顕微鏡により観察したところ、ブラックマトリックスおよび着色層において、変色、混色、白抜け、色むら等の欠陥は認められなかった。

#### 【0189】実施例C-1

イソプロパノール3g、フルオロアルキルシラン(トケムプロダクツ製MF-160E: N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.003g、酸化チタンゾル無機コーティング剤(石原産業製 STS-03)2gを混合し、100℃で20分間攪拌した。得られた液を厚さ0.7mm

5° 以下 5° 以下

の無アルカリガラス基板上にスピナーコート法により塗布し、厚さ0.7mmの光触媒含有層を形成した。

【0190】得られた光触媒含有層表面に格子状のフォトマスクを介して介して超高圧水銀ランプによって15mW/cm<sup>2</sup>(254nm)の照度で50秒間紫外線照射を行い、露光部および未露光部のn-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定した。未露光部は、56°であったものが露光部は5°以下となった。

#### 【0191】実施例C-2

石英ガラス透明基材上に、実施例C-1記載の光触媒含有層をスピナーコート法にて形成した。これに開口部直径50μmの円形パターンが2μm間隔で複数個並んだ、ネガ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>(254nm)の照度で50秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。紫外線硬化型モノマー(2官能アクリレートモノマー: 日本化薬製 KAYARADPEG400DA)500g、重合開始剤(チバスペシャルティケミカルズ製 ダロキュア1173)25gを混合し、3分間攪拌した。

【0192】得られた混合液をビードコート法(スライドコート法)にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上に、膜厚12μmにて塗布したところ、露光部分(円形パターン部分)のみに混合液が付着した。これを水銀ランプにより70mW/cm<sup>2</sup>の照度で5秒間露光することにより直径50μm、焦点距離1mmのマクロレンズアレイを得ることができた、

#### 実施例C-3

石英ガラス透明基材上に、実施例C-1記載の光触媒含有層をスピナーコート法にて形成した。これに開口部直径200μmの円形パターンが100μm間隔で複数個並んだ、ネガ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup>(254nm)の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

【0193】紫外線硬化型モノマー(ポリオキシド変成グリセリンアクリレート: 荒川化学工業製 ビームセット720)1000g、硬化開始剤(チバスペシャルティケミカルズ製 イルガキュア184)50gを混合し、3分間攪拌した。得られた混合液を液体精密吐出装置(EFD社製ディスペンサー1500XL-15)にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上の円形パターン部分の中心に0.0001ml吐出した。このとき吐出液は円形パターン部のみに広がりそれ以外の部分に広がることはなかった。これを水銀ランプにより70mW/cm<sup>2</sup>の照度で10秒間露光することにより直径200μm、焦点距離500μm

のマイクロレンズアレイを得ることができた、

#### 実施例C-4

石英ガラス透明基材上に実施例C-1記載の光触媒含有量をスピニング法にて形成した。これに開口部直径200 $\mu$ mの円形パターンが100 $\mu$ m間隔で複数個並んだネガ型フォトマスクを介して水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup> (254nm)の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

【0194】紫外線硬化型モノマー (2官能アクリレートモノマー: 日本化薬製KAYARADPEG400DA) 500g、重合開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ製ダロキュア1173) 25g、赤色染料 (東京化成製ローズベンガル) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、赤色用レンズ組成物を得た。紫外線硬化型モノマー (2官能アクリレートモノマー: 日本化薬製KAYARADPEG400DA) 500g、重合開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ製: ダロキュア1173) 25g、緑色染料 (東京化成製ビリリアントグリーン) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、緑色用レンズ組成物を得た。紫外線硬化型モノマー (2官能アクリレートモノマー: 日本化薬製KAYARADPEG400DA) 500g、重合開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ製: ダロキュア1173) 25g、青色染料 (東京化成製ヴィクトリアブルー) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、青色用レンズ組成物を得た。

【0195】得られたレンズ用組成物を液体精密吐出装置 (EED製ディスペンサー1500XL-15) にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上の赤、緑、青に指定した円形パターン部分の中心に0.0001ml吐出した。この時、吐出液は円形パターン部のみに広がり、それ以外の部分に広がることはなかった。これを水銀ランプにより70mW/cm<sup>2</sup>の照度で10秒間露光することにより直径200 $\mu$ m、焦点距離500 $\mu$ mの有色マイクロレンズアレイを得た。

#### 【0196】実施例C-5

石英ガラス透明基材上に実施例C-1記載の光触媒含有層をスピニング法にて形成した。これに開口部直径200 $\mu$ mの円形パターンが縦方向に100 $\mu$ m間隔、横方向に700 $\mu$ m間隔で複数個並んだネガ型フォトマスクを介して水銀ランプにより15mW/cm<sup>2</sup> (254nm)の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た、紫外線硬化型モノマー (2官能アクリレートモノマー: 日本化薬製KAYARADPEG400DA) 400g、紫外線硬化型モノマー (1, 6-ヘキサジオールジアクリレート: 日本化薬製KS-HDDA) 100g、重合開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ製ダロキュア1173) 25g、赤色染料 (東京化成製ローズベンガル) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、赤色用レンズ組

成物を得た。

【0197】紫外線硬化型モノマー (2官能アクリレートモノマー: 日本化薬製KAYARADPEG400DA) 400g、紫外線硬化型モノマー (1, 6-ヘキサジオールジアクリレート: 日本化薬製KS-HDDA) 100g、重合開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ製ダロキュア1173) 25g、緑色染料 (東京化成製ビリリアントグリーン) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、緑色用レンズ組成物を得た。紫外線硬化型モノマー (2官能アクリレートモノマー: 日本化薬製KAYARADPEG400DA) 400g、紫外線硬化型モノマー (1, 6-ヘキサジオールジアクリレート: 日本化薬製KS-HDDA) 100g、重合開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ製ダロキュア1173) 25g、青色染料 (東京化成製ヴィクトリアブルー) 0.5gを混合し、3分間攪拌し、青色用レンズ組成物を得た。

【0198】得られた赤色レンズ用組成物をディップコーティング法にて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上に12 $\mu$ mにて塗布したところ、露光部分 (円形パターン部分) のみに混合液が付着した。これを、窒素雰囲気下において水銀ランプにより70mW/cm<sup>2</sup>の照度で10秒間露光することにより硬化した。この赤色レンズを形成した基材上に上記と同様にして光触媒含有層を形成し、赤色レンズの縦方向の列から100 $\mu$ mの間隔において上記と同様の条件で濡れ性の高い円形パターンを形成した。緑色レンズ用組成物を用い、赤色と同様の操作を行なうことで緑色レンズを形成した。青色レンズ用組成物を用いて同様の操作を行ない、赤と緑のレンズ縦の列の間に100 $\mu$ mの間隔において青色レンズを形成し、直径200 $\mu$ m、焦点距離1mmの有色マイクロレンズアレイを得た。

#### 【0199】実施例C-6

直径100 $\mu$ mであって、10 $\mu$ m間隔に並んだマイクロレンズアレイの支持体である石英ガラスの裏面に、実施例C-1記載の光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径10 $\mu$ mであって、100 $\mu$ mの間隔で並んだフォトマスクとレンズとの位置合わせを行った後、水銀ランプによりパターン露光を行った。次いで、紫外線硬化型モノマー (2官能アクリレートモノマー: 日本化薬製KAYARADPEG400DA) 500g、重合開始剤 (チバスペシャルティケミカルズ製ダロキュア1173) 25gの混合液にカーボンブラックを100gを分散し、遮光層組成物を調製した。

【0200】この遮光層組成物を、ブレードコーターにより露光済み光触媒含有層上に全面塗布すると、未露光部ははじき、露光部のみに選択的に付着。次いで、150℃で30分間加熱して、遮光層を形成した。

#### 【0201】実施例C-7

直径700 $\mu$ mであって10 $\mu$ m間隔に並んだマイクロ

レンズアレイの基材である石英ガラスの裏面に、実施例 C-1 記載の光触媒含有層を形成した、次いで、開口部直径  $10\ \mu\text{m}$  であって  $700\ \mu\text{m}$  の間隔で並んだフォトマスクを介して、レンズとの位置合わせ後、水銀ランプによりパターン露光を行った。次いで、ディスペンサー（EFD社製）により露光部へ実施例 C-6 記載の遮光層組成物を吐出することにより、遮光層組成物を露光部にのみ付着させた。次いで、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱して、遮光層を形成した、

#### 実施例 C-8

石英ガラス透明基材上に実施例 C-1 記載の光触媒含有層をスピンコーティング法にて形成した。これに開口部直径  $9\text{mm}$  の円形パターンをもつマスクを介して水銀ランプにより  $15\text{mW}/\text{cm}^2$  の照度で 90 秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。紫外線硬化型モノマー（2 官能アクリレートモノマー：日本化薬製 KAYARADPEG400DA） $500\text{g}$ 、重合開始剤（チバスペシャルティケミカルズ製ダロキュア 1173） $25\text{g}$  を混合し、3 分間攪拌した。

【0202】得られた混合液をマイクロシリンジにて、上記の濡れ性の異なる円形パターンが施された透明基材上の円形パターン部分の中心に  $15\sim 55\ \mu\text{l}$  吐出し \*

濡れ性のパターンが形成された基材

樹脂混合液滴下量 ( $\mu\text{L}$ )	基材との接触角 ( $^\circ$ )	生成レンズ半径 (mm)	生成レンズ焦点距離 (mm)
15.0	12.4	9.0	90.4
20.0	16.3	9.0	52.0
30.0	19.5	9.0	46.3
40.0	22.6	9.0	40.3
50.0	33.4	9.0	31.2
55.0	38.4	9.0	27.8

濡れ性のパターンが形成された基材

樹脂混合液滴下量 ( $\mu\text{L}$ )	基材との接触角 ( $^\circ$ )	生成レンズ半径 (mm)	生成レンズ焦点距離 (mm)
15.0	18.9	8.0	70.0
20.0	22.6	7.0	68.3
30.0	18.4	9.0	70.5
40.0	24.1	10.0	66.5
50.0	22.6	11.0	68.0
55.0	22.6	12.0	68.0

【0205】第 3 の本発明 C によって、簡単な工程によりレンズを製造する方法であって、特に、マイクロレンズおよびマイクロレンズアレイの製造にあたり、位置精度および形状の精度が高く、微細レンズの製造ができ、焦点距離の制御も容易なレンズの製造方法を提供できる。また、レンズ遮光層の簡単な形成方法が提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の一実施例を説明する図である。

\* た。このとき吐出液は円形パターン部のみに広がりそれ以外の部分に広がることは無く、また滴下量が多いほど基材との接触角が大きくなった、これを水銀ランプにより  $70\text{mW}/\text{cm}^2$  の照度で 10 秒間露光することにより、直径  $9\text{mm}$ 、焦点距離  $27\sim 90\text{mm}$  のレンズを、樹脂混合液の吐出量を制御することにより設計、作成することができた。

【0203】一方、比較のために上記樹脂混合液を、光触媒含有層を持たない石英ガラス（濡れ性のパターンを有していない基材）透明基材上に  $15\sim 55\ \mu\text{l}$  吐出した。このとき吐出液は吐出量が多くなるほど濡れ広がり、その形状も安定せず様々な形となった。基材との接触角も吐出量に従って変化することは無かった。これを水銀ランプにより  $70\text{mW}/\text{cm}^2$  の照度で 10 秒間露光したが、得られたレンズ形状物は形状、直径、焦点距離が制御されたものではなかった。上記の例における、樹脂溶液（レンズ用組成物）滴下量と基材との接触角、生成されたレンズ形状物の直径および焦点距離の関係を下表に示す。

#### 【0204】

#### 【表 5】

【図 2】図 2 は、本発明の他の実施例を説明する図である、

【図 3】図 3 は、本発明の他の実施例を説明する図である。

【図 4】図 4 は、本発明の他の実施例を説明する図である。

【図 5】図 5 は、本発明の他の実施例を説明する図である。

【図 6】図 6 は、本発明の他の実施例を説明する図である。

【図 7】図 7 は、本発明の素子の作製方法の一実施例を説明する図である。

【図 8】図 8 は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

【図 9】図 9 は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

【図 10】図 10 は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

【図 11】図 11 は、本発明のカラーフィルタの実施形態の一例を示す概略断面図である。

【図 12】図 12 は、本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略断面図である。

【図 13】図 13 は、本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略断面図である。

【図 14】図 14 は、本発明のカラーフィルタの実施形態の他の例を示す概略断面図である。

【図 15】図 15 は、本発明のカラーフィルタ製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

【図 16】図 16 は、本発明のカラーフィルタ製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図 17】図 17 は、図 18 に示される本発明のカラーフィルタ製造方法における光触媒含有層の光照射時のマスクの状態を示す平面図である。

【図 18】図 18 は、本発明のカラーフィルタ製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図 19】図 19 は、本発明のカラーフィルタ製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図 20】図 20 は、本発明のレンズの製造方法において、焦点距離を調節する方法の説明図である。

【図 21】図 21 は、本発明の好適態様であるマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

【図 22】図 22 は、本発明の好適態様である有色マイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

【図 23】図 23 は、本発明の好適態様である光触媒を用いたマイクロレンズの製造方法の説明図である。

【図 24】図 24 は、本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示す断面図である。

【図 25】図 25 は、本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイの一例を示すものであって、遮光層が設けられた面から見た平面図である。

【図 26】図 26 は、本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイを用いてなる撮像素子の一例を示す断面図である。

【図 27】図 27 は、本発明の好適態様である、遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いて構成される撮像素子の一例を示す断面図である。

【図 28】図 28 は、本発明の好適態様である、遮光層を有するマイクロレンズアレイを用いてなるディスプレイの一例を示す断面図である。

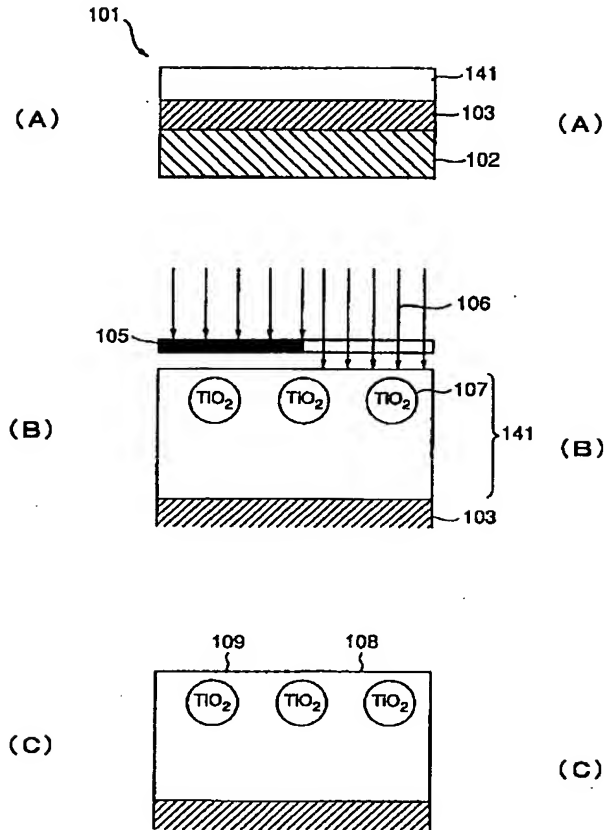
【図 29】図 29 は、本発明の好適態様である、遮光層を有する有色マイクロレンズアレイを用いて構成される液晶ディスプレイの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

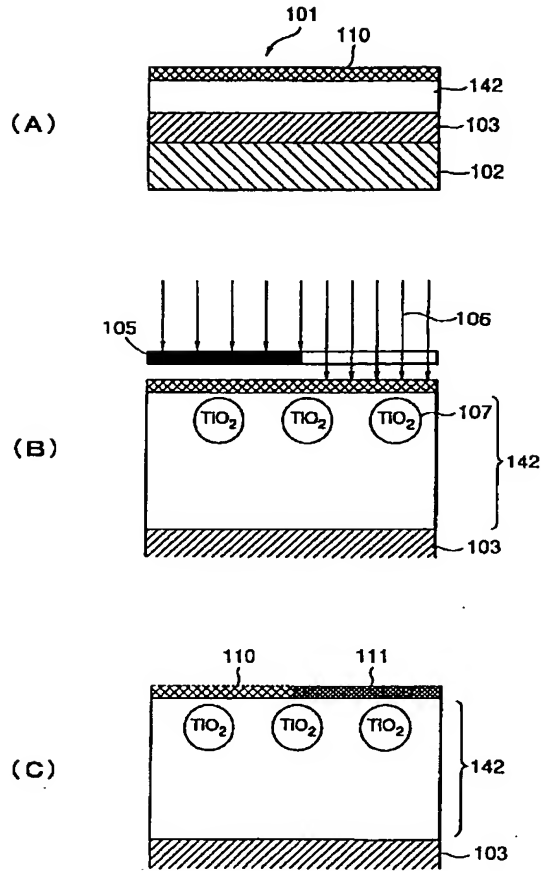
101…パターン形成体、102…基材、103…プライマー層、104…光触媒含有層、141…光触媒含有層、142…光触媒含有層、144…光触媒含有層、105…パターン、106…露光、107…光触媒、108…親油性部位、109…撥油性部位、110…濡れ性変化物質層、111…親油性部位、113…親油性部位、116…光触媒分解性物質、117…パターンに応じて変化した部位、120…フォトマスク、121…レーザ、122…ブレードコート、123…スピンコート、124…成膜手段、125…機能性層、126…粘着テープ、127…空気噴射ノズル、128…機能性層、129…素子形成用基材、130…シート、131…熱溶解性組成部層、132…熱転写体、135…吐出ノズル、136…紫外線硬化性樹脂組成物、137…硬化用紫外線、138…マイクロレンズ、201…カラーフィルタ、202…透明基板、203…光触媒含有層、204…ブラックマトリックス、205…着色層、206…保護層、211…カラーフィルタ、212…透明基板、213…光触媒含有層、214…ブラックマトリックス、215…着色層、216…保護層、221…カラーフィルタ、222…透明基板、223a…光触媒含有層、223b…光触媒含有層、223c…光触媒含有層、224…ブラックマトリックス、225R…赤色の着色層、225G…緑色の着色層、225B…青色の着色層、225…着色層、226…保護層、231…カラーフィルタ、232…透明基板、233a…光触媒含有層、233b…光触媒含有層、233c…光触媒含有層、233d…光触媒含有層、234…ブラックマトリックス、235R…赤色の着色層、235G…緑色の着色層、235B…青色の着色層、235…着色層、236…保護層、203'…光照射部位、213'…光照射部位、W…ブラックマトリックス、w 遮光パターンの線幅、M…マスク、223'a…光照射部位、233'a…光照射部位、233'b…光照射部位、233'c…光照射部位、233'd…光照射部位、301…透明基材、303…光触媒含有層、303'…変成光触媒含有層、302…レンズ用組成物、302A…レンズ、304…フォトマスク、305…照射光線、306…吐出ノズル、309…有色フィルタ、310…光電変換素子、305…照射光線、306…吐出ノズル、307…遮光層、308…入射光、309…有色フィルタ、310…光電変換素子、311…透過光、313…液晶素子、314…光源、315…第 1 色レンズ、316…第 2 色レンズ、317…第 3 色レンズ、318…撮像素子部、319…液晶ディスプレイ部、320…マイクロレンズアレイ、321…有色マイ

クロレンズアレ

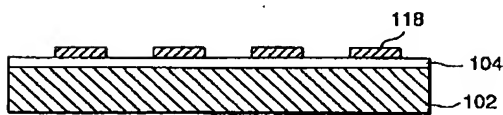
【図 1】



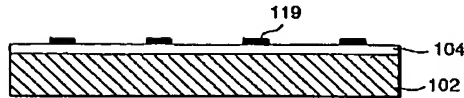
【図 2】



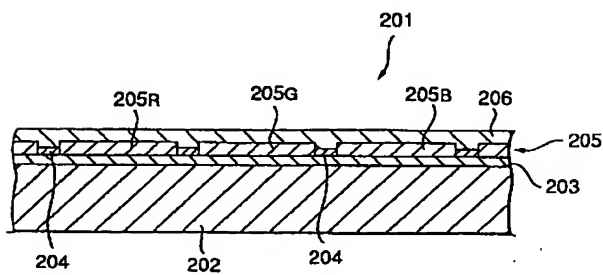
【図 5】



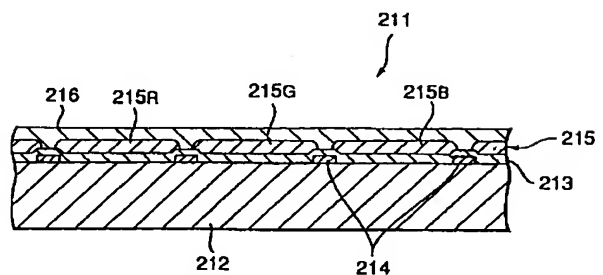
【図 6】



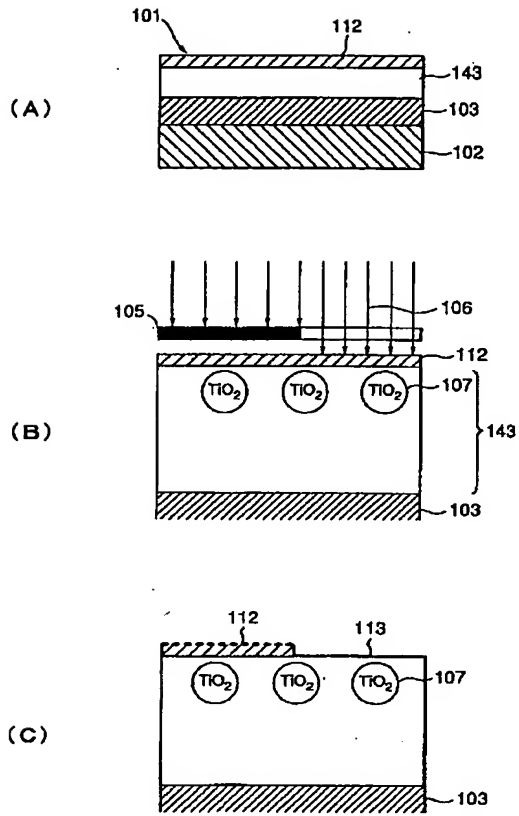
【図 11】



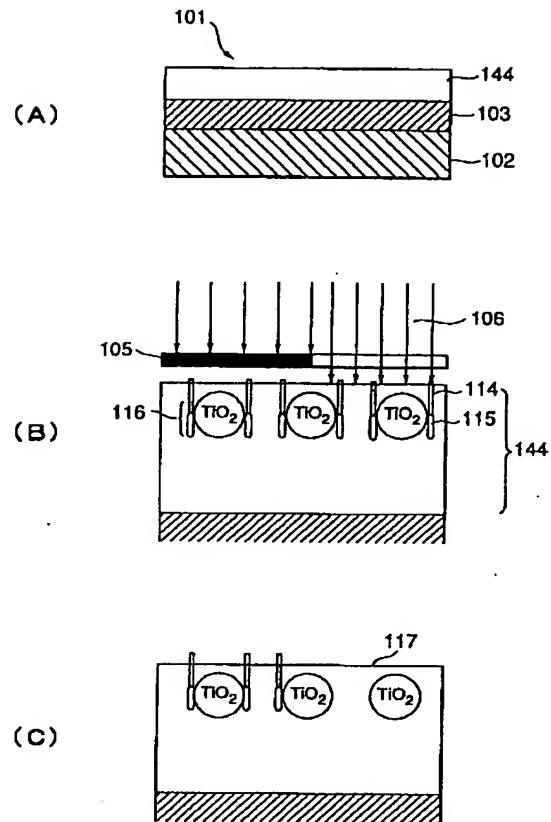
【図 12】



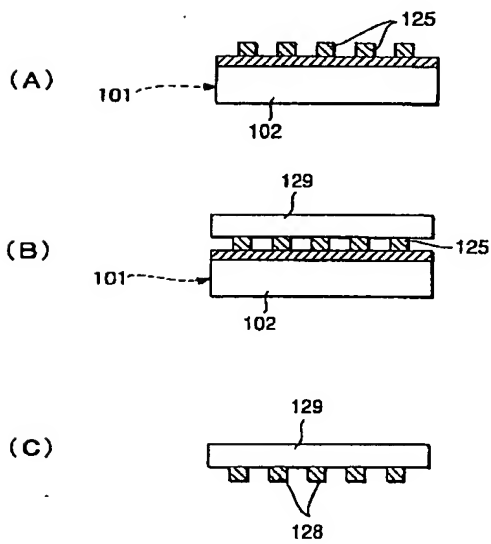
【図 3】



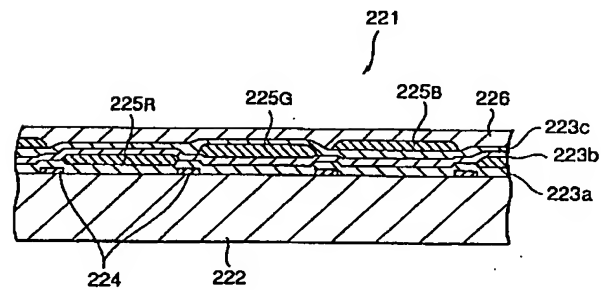
【図 4】



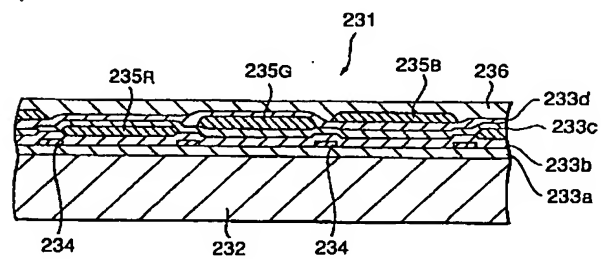
【図 8】



【図 13】

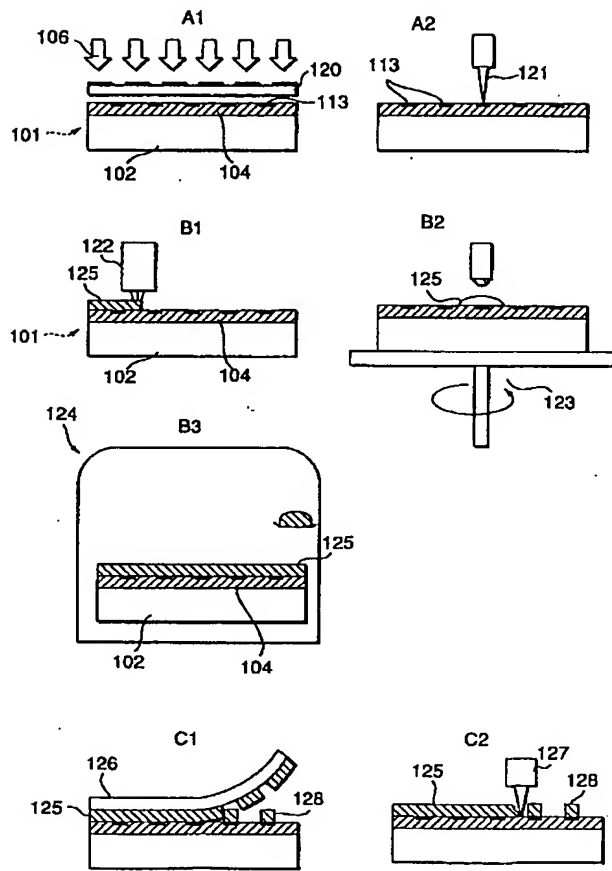


【図 14】

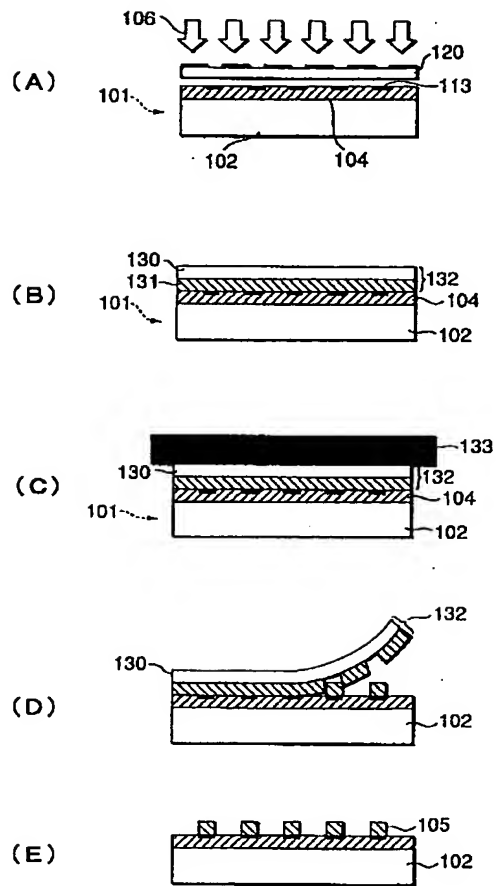




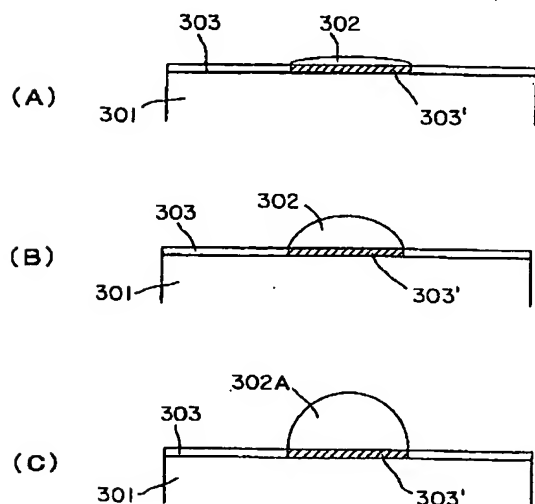
【図 7】



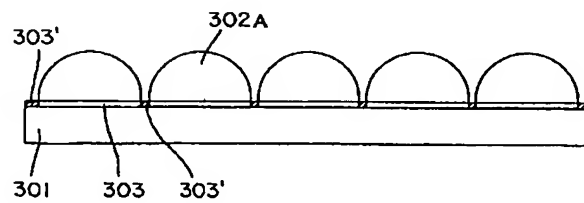
【図 9】



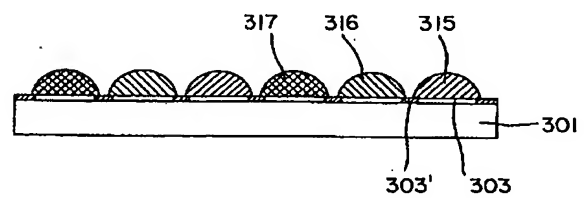
【図 20】



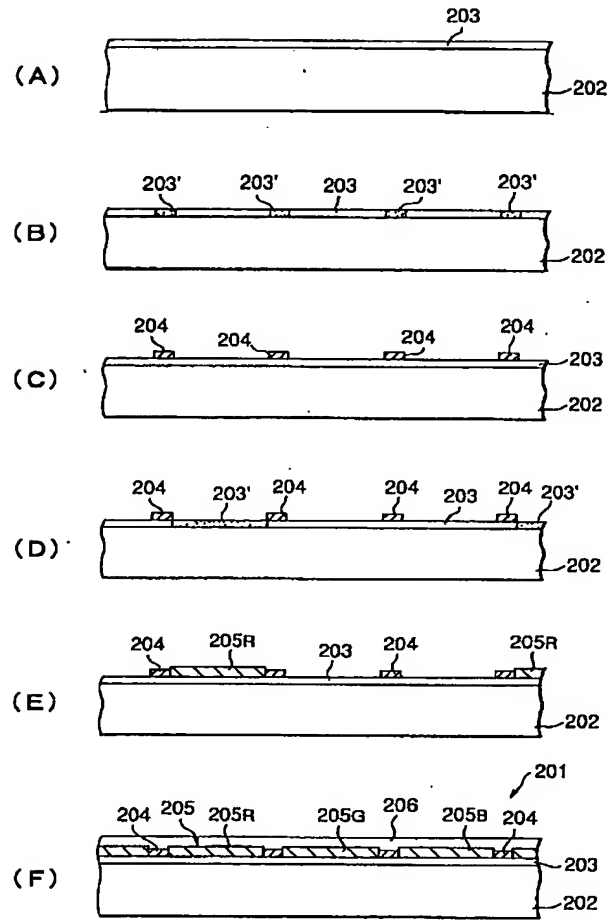
【図 21】



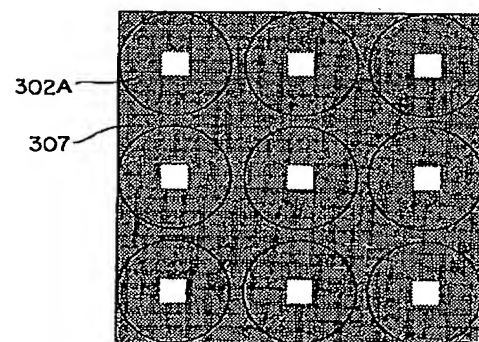
【図 22】



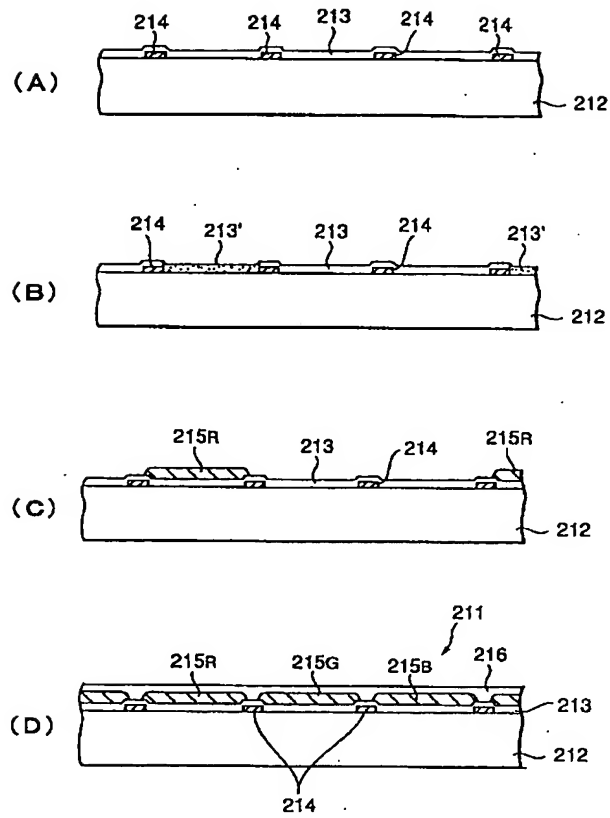
【図 15】



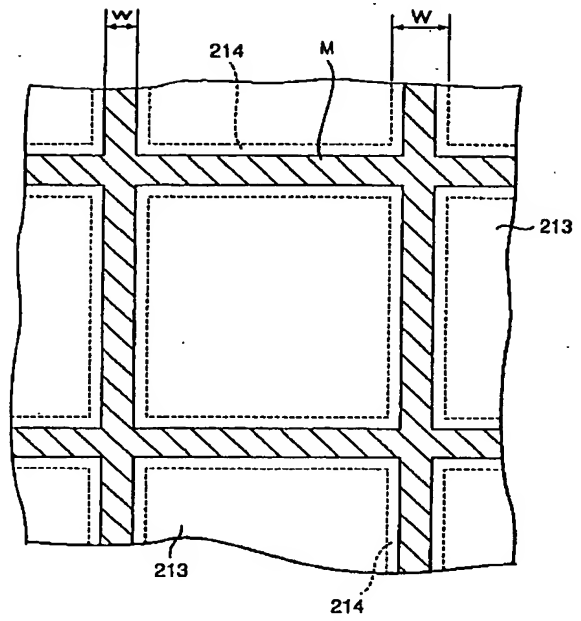
【図 25】



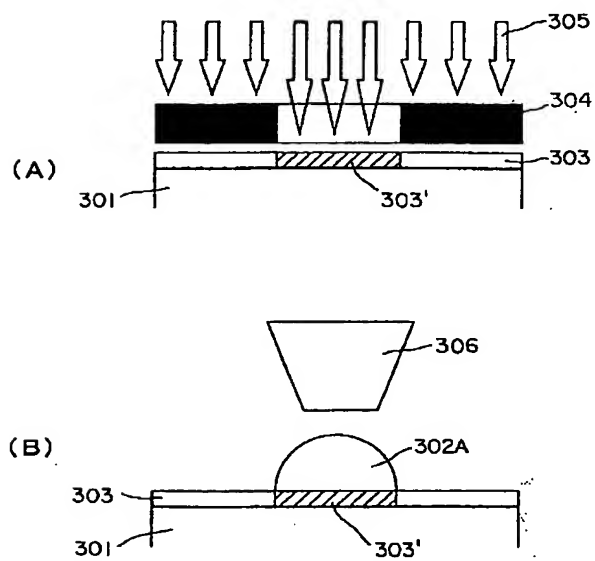
【図 16】



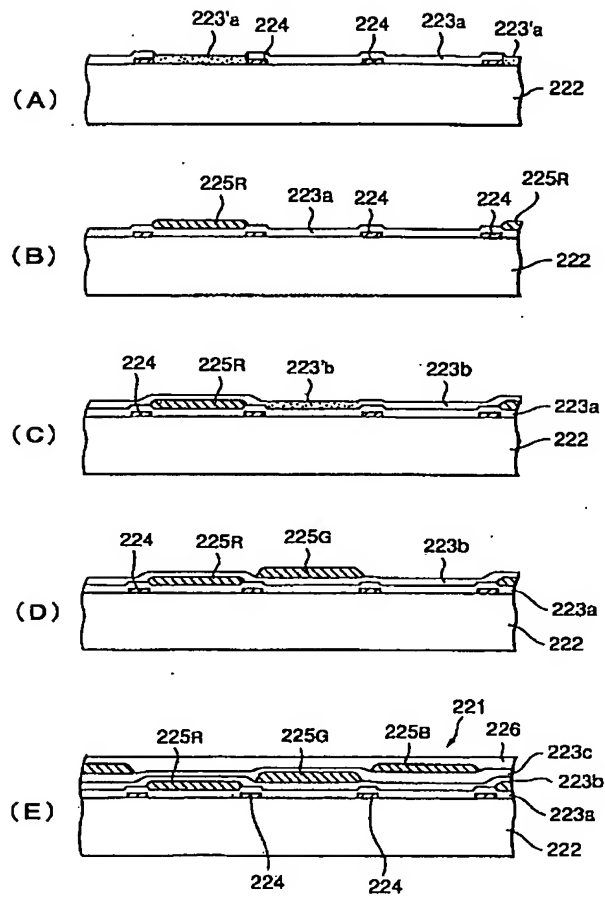
【図 17】



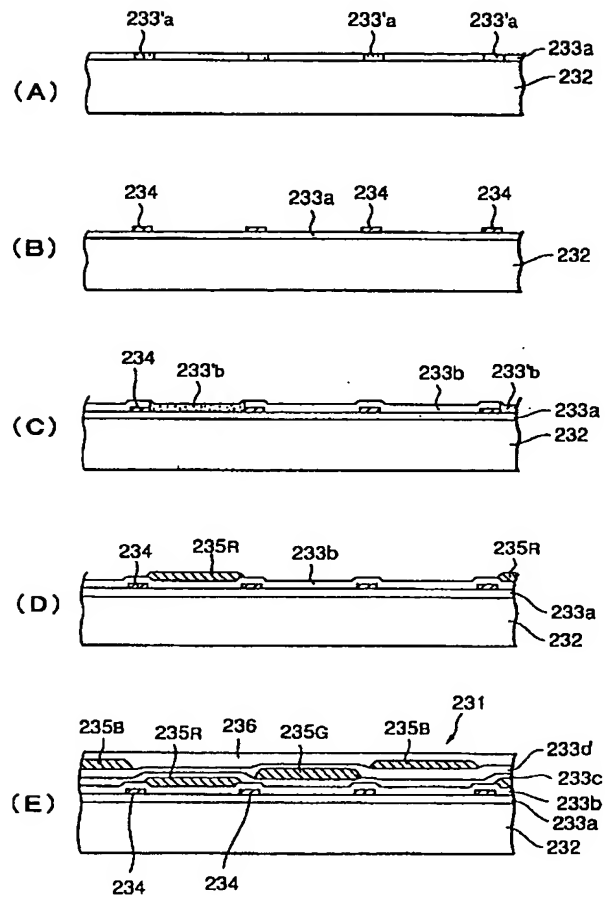
【図 23】



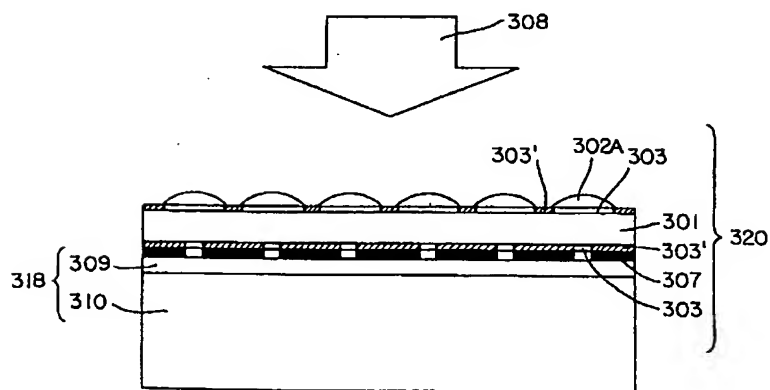
【図 18】



【図 19】



【図 26】



308

317 316 303' 315 303

301 303' 307 303

310

321

A cross-sectional diagram of a substrate assembly. At the top is a roof-like shape labeled 311. Below it is a series of five rectangular blocks labeled 303, each topped with a small square feature labeled 307. These are situated on a thin layer labeled 303'. Beneath this is another thin layer labeled 301, which contains a series of semi-circular indentations or voids. This layer is flanked by two more thin layers labeled 303' and 303. A bracket on the right side groups the layers from 303 down to 303 as a single unit labeled 320. Below this group is a thick layer labeled 302A. Further down are three more distinct horizontal layers labeled 312, 309, and 313. A bracket on the left side groups these four layers (312, 309, 313, and 314) as a single unit labeled 319. The bottom-most layer is labeled 314.

A cross-sectional view of a multi-layered structure 300. The structure consists of several layers: a top layer 301, a middle layer 303, and a bottom layer 304. The middle layer 303 contains a series of repeating, wavy, shaded regions 303'. Above the top layer 301, there is a series of rectangular blocks 307. A bracket 311 groups the top layer 301, the middle layer 303, and the bottom layer 304. A bracket 312 groups the middle layer 303 and the bottom layer 304. A bracket 313 groups the bottom layer 304. A bracket 314 groups the bottom layer 304 and the middle layer 303. A bracket 315 groups the middle layer 303 and the bottom layer 304. A bracket 316 groups the bottom layer 304. A bracket 317 groups the bottom layer 304.

フロントページの続き

(72)発明者 岡部 将人  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号  
大日本印刷株式会社内

F ターム(参考) 2H048 BA54 BB14 BB46  
2H123 AD00 AD06 AD11 AD26 AD30  
BA00 BA14 BB00 BB02 BC00  
BC01 BC05 CA00 CA15 CB00  
CB02 DA10 EA11